



De l'organique au minéral: Étude expérimentale et modélisation de la transformation d'un précurseur polysilazane en "carbonitrure de silicium"

Marie-Gabrielle Salvetti

► To cite this version:

Marie-Gabrielle Salvetti. De l'organique au minéral: Étude expérimentale et modélisation de la transformation d'un précurseur polysilazane en "carbonitrure de silicium". Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT: 1994INPG4201. tel-00843575

HAL Id: tel-00843575

<https://theses.hal.science/tel-00843575>

Submitted on 11 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Marie-Gabrielle SALVETTI

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**DE L'ORGANIQUE AU MINERAL :
ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA
TRANSFORMATION D'UN PRECURSEUR
POLYSILAZANE EN "CARBONITRURE DE SILICIUM"**

Soutenue à Saint-Etienne le 28 janvier 1994

COMPOSITION du JURY

Monsieur	L. BONNETAIN	Président
Mademoiselle	F. BABONNEAU	Rapporteurs
Monsieur	P. GOURSAT	
Mesdames	E. CHASSAGNEUX	Examineurs
	M. PIJOLAT	
Messieurs	A. NEGRO	
	M. SOUSTELLE	

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

THESE

Présentée par

Marie-Gabrielle SALVETTI

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**DE L'ORGANIQUE AU MINERAL :
ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA
TRANSFORMATION D'UN PRECURSEUR
POLYSILAZANE EN "CARBONITRURE DE SILICIUM"**

Soutenue à Saint-Etienne le 28 janvier 1994

COMPOSITION du JURY

Monsieur	L. BONNETAIN	Président
Mademoiselle	F. BABONNEAU	Rapporteurs
Monsieur	P. GOURSAT	
Mesdames	E. CHASSAGNEUX	Examineurs
	M. PIJOLAT	
Messieurs	A. NEGRO	
	M. SOUSTELLE	

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	SOUSTELLE
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Albert	MATHON
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DIBENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURLOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)



PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BARBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERUY	Arlette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG
JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joël	ENSIEG
LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIÈRE	Jacques	ENSIMAG
OBLED	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSEEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabriel	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Hélène	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Collette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	André
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRJQUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIERE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUJER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Ioan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA	Francis
BALME	Louis
BECKER	Monique
BIGEON	Jean
BINDER	Zdeneck
BOE	Louis-Jean
BRECHET	Yves
CADOZ	Claude
CANUDAS DE WIT	Carlos
CHAMPENOIS	Gérard
CHOLLET	Jean-Pierre
COEY	Jean-Pierre
CORNUEJOLS	Gerard
COURNIL	Michel
CRASTES DE PAULET	Michel
DALLERY	Yves
DESCOTES-GENON	Bernard
DUGARD	Luc
DURAND	Madeleine
FERRIEUX	Jean-Paul
FEUILLET	René
FORAY	Pierre
FREIN	Yannick
GAUTHIER	Jean-Paul
GHIBAUDO	Gérard
GUILLEMOT	Nadine
GUYOT	Alain
HAMAR	Sylviane
HAMAR	Roger
HORAUD	Patrice
JACQUET	Paul
LATOMBE	Claudine
LE HUY	Hoang
LE GORREC	Bernard
LOZANO-LEAL	Rogelio
MACOVSKI	Mihail
MAHEY	Philippe
METAIS	Olivier
MONMUSSON-PICQ	Georgette
MORY	Mathieu
MULLER	Jean
MULLER	Jean-Michel
NGUYEN TRONG	Bernadette
NIEZ	Jean-Jacques
PERRIER	Pascal
PLA	Fernand
RECHENMANN	François
ROGNON	Jean-Pierre
ROUGER	Jean
ROUX	Jean-Claude
SKOTNICKI	Tomasz
TCHUENT	Maurice
THOMAS	Olivier
VAHLAS	Constantin

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

DE DOCTEUR D'ETAT INPG

ABDEL-RAZEK	Adel
AKSAS	Haris
ALLA	Hassane
AMER	Ahmed
ANCELLE	Bernard
ANGENIEUX	Gilbert
ATMANI	Hamid
AYEDI	Hassine Feri
A.BADR	Osman
BACHIR	Aziz
BALANZAT	Emmanuel
BALTER	Roland
BARDEL	Robert
BARRAL	Gérard
BAUDON	Yves
BAUSSAND	Patrick
BEAUX	Jacques
BEGUINOT	Jean
BELLISSENT née FUNEZ	Marie-Claire
BELLON	Catherine
BEN RAIS	Abdejetta
BERGER-SABBATÉL	Gilles
BERNACHE-ASSOLANT	Didier
BEROVAL	Abderrahmane
BERTHOD	Jacques
BILLARD	Dominique
BLANC épouse FOULETIER	Mireille
BOCHU	Bernard
BOJO	Gilles
BOKSENBAUM	Claude
BOLOPION	Alain
BONNARD	Bernard
BORRIONE	Dominique
BOUCHACOURT	Michel
BRION	Bernard
CAIRE	Jean-Pierre
CAMEL	Denis
CAPERAN	Philippe
CAPLAIN	Michel
CAPOLINO	Gérard
CASPI	Paul
CHAN-TUNG	Nam
CHASSANDE	Jean-Pierre
CHATAIN	Dominique
CHEHIKIAN	Alain
CHIRAMELLA	Yves
CHILO	Jean
CHUPIN	Jean-Claude
COLONNA	Jean-François
COMITI	Jacques
CORDET	Christian
COUDURIER	Lucien
COUTAZ	Jean-Louis

CREUTIN	Jean-Dominique
DAO	Trongtich
DARONDEAU	Philippe
DAVID	Bertrand
DE LA SEN	Manuel
DELACHAUME	Jean-Claude
DENAT	André
DESCHIZEAUX née CHERUY	Marie-Noëlle
DIJON	Jean
DOREMUS	Pierre
DUPEUX	Michel
EL ADHAM	Karim
EL OMAR	Fovaz
EL-HENNAWY	Adel
ETAY	Jacqueline
FABRE	Suzanne
FAURE-BONTE	Mireille
FAVIER	Denis
FAVIER	Jean-Jacques
FELIACHI	Movlound
FERYAL	Haj Hassan
FLANDRIN	Patrick
FOREST	Bernard
FORESTIER	Michel
FOSTER	Panayolis
FRANC	Jean-Pierre
GADELLE	Patrice
GARDAN	Yvon
GENIN	Jacques
GERVASON	Georges
GILORMINI	Pierre
GINOUX	Jean-Louis
GOUMIRI	Louis
GROC	Bernard
GROSJEAN	André
GUEDON	Jean-Yves
GUERIN	Jean-Claude
GUESSOUS	Anas
GUIBOUD-RIBAUD	Serge
HALBWACHS	Nicolas
HAMMOURI	Hassan
HEDEIROS SILVEIR	Hamilton
HERAULT	Jeanny
HONER	Claude
HUECKEL	Tomasz
IGNAT	Michel
ILIADIS	Athanasios
JANIN	Gérard
JERRAYA	Ahmed Amine
JUTTEN	Christian
KAHIL	Hassan
KHUONGQUANG	Dong
KILLIS	Andreas
KONE	Ali
LABEAU	Michel
LACAZE	Alain
LACROIX	Jean-Claude
LANG	Jean-Claude
LATHUILLERE	Chantal
LATY	Pierre

LAUGIER	Christian
LE CADRE	Jean-Pierre
LE GARDEVYR	René
LE THIESSE	Jean-Claude
LEMAIGNAN	Clement
LEMUET	Daniel
LEVEQUE	Jean-Luc
LONDICHE	Henry
L'HERITIER	Philippe
MAGNIN	Thierry
MAISON	François
MAMWI	Abdullah
MANTEL épouse SIEBERT	Elisabeth
MARCON	Guy
MARTINEZ	Francis
MARTIN-GARIN	Lionel
MASSE	Dominique
MAZER	Emmanuel
MERCKEL	Gérard
MEUNIER	Jean
MILI	Ali
MOALLA	Mohamed
MODE	Jean-Michel
MONLLOR	Christian
MONTELLA	Claude
MORET	Frédéric
MRAYATI	Mohammed
MSAAD	Mohammed
M'SIRDI	Kouider Nace
NEPOMIASTCHY	Pierre
NGUYEN	Trong Khoi
NGUYEN-XUAN-DANG	Michel
ORANIER	Bernard
ORTEGA MARTINEZ	Roméo
PAIDASSI	Serge
PASSERONE	Alberto
PEGON	Pierre
PIJOLAT	Christophe
POGGI	Yves
POIGNET	Jean-Claude
PONS	Michel
POU	Tong Eck
RAFINEJAD	Paiviz
RAGAIE	Haric Fikri
RAHAL	Salah
RAMA SEABRA SANTOS	Fernando
RAVAINE	Denis
RAZBAN-HAGHIGHI	Tchanguiz
RAZZOUK	Micham
REGAZZONI	Gilles
RJQUET	Jean-Pierre
ROBACH	Chantal
ROBERT	Yves
ROGEZ	Jacques
ROHMER	Jean
ROUSSEL	Claude
SAAD	Abdallah
SAAD	Youcef
SABRY	Mohamed Nabi
SALON	Marie-Christine

SAUBAT épouse MARCUS	Bernadette
SCHMITT	Jean-Hubert
SCHOELLKOPF	Jean-Pierre
SCHOLL	Michel
SCHOLL	Pierre-Claude
SCHOULER	Edmond
SCHWARTZ	Jean-Luc
SEGUIN	Jean
SIWY	Jacques
SKALLI	Abdellatif
SKALLI HOUSSEYNI	Abdellali
SOUCHON	Alain
SUETRY	Jean
TALLAJ	Nizar
TEDJAR	Farouk
TEDJINI	Smail
TEYSSANDIER	Francis
THEVENODFOSSE	Pascal
TMAR	Mohamed
TRIOILLIER	Michel
TUFFELT	Denis
TZIRITAS	Georges
VALLIN	Didier
VELAZCO	Raoul
VERDILLON	André
VERMANDE	Alain
VIKTOROVITCH	Pierre
VITRANT	Guy
WEISS	François
YAZAMI	Rachid

A mes parents,

A Gilles.

Je voudrais remercier avant tout Monsieur SOUSTELLE de m'avoir accueillie chaleureusement dans son laboratoire pour la préparation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont montré un réel intérêt à l'égard de mon travail, tant dans la lecture de ce mémoire que le jour de la soutenance. Que Mademoiselle BABONNEAU et Monsieur GOURSAT, les rapporteurs de ce jury, trouvent ici un témoignage de ma plus sincère reconnaissance pour la lecture approfondie qu'ils ont faite de cet ouvrage et pour leurs remarques pertinentes.

Je remercie également tout particulièrement Evelyne CHASSAGNEUX de la Société Rhône-Poulenc pour l'intérêt et l'esprit critique dont elle a fait preuve tout au long de ce travail et pour les expériences qu'elle a prises en charge au sein de son laboratoire.

Enfin, ces remerciements sont destinés à toutes les personnes du département de Chimie-Physique des Processus Industriels qui m'ont soutenue et aidée, même dans les moments difficiles, et tout particulièrement Nathalie, qui est venue à bout de ces nombreuses formules avec rapidité et exactitude, Michèle PIJOLAT et Monsieur SOUSTELLE qui, par leur richesse scientifique, m'ont permis de progresser dans cette étude. Ces trois années resteront pour moi, un bel exemple de recherche et de rigueur.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : du précurseur organique à la céramique	3
I.1. Généralités	3
I.2. Etude bibliographique	4
<i>I.2.1. Etude thermodynamique du système Si-C-N-O</i>	6
<i>I.2.2. Caractérisation des produits intermédiaires formés lors de la conversion du précurseur en céramique</i>	16
<i>I.2.3. Le carbone "libre" ou "en excès" : son existence, son rôle</i>	19
<i>I.2.4. Oxydation</i>	20
I.3. Caractéristiques du précurseur polysilazane étudié	23
I.4. Conclusion	26
Chapitre II : recherche des conditions de traitement thermique du précurseur en fonction de la nature du produit final	27
II.1. Description des phénomènes observés au cours de la pyrolyse du précurseur	27
II.2. Transformation du polysilazane sous vide dynamique	29
<i>II.2.1. Résultats expérimentaux</i>	29
<i>II.2.2. Interprétation des résultats</i>	32
II.3. Transformation du polysilazane sous balayage d'hélium	32
<i>II.3.1. Balayage d'hélium de grande pureté</i>	33
<i>II.3.2. Balayage d'hélium de plus forte teneur en oxygène et vapeur d'eau</i>	33
<i>II.3.3. Intepétation des résultats</i>	35

II.4. Conclusion	36
Chapitre III : étude de la "minéralisation" du précurseur	39
III.1. Résultats expérimentaux	39
<i>III.1.1. Influence de la pression partielle de méthane</i>	39
<i>III.1.2. Influence de la pression partielle d'hydrogène</i>	41
<i>III.1.3. Teneur en carbone des résidus de calcination à 823 K</i>	42
<i>III.1.4. Couleur des résidus de calcination à 823 K</i>	44
<i>III.1.5. Etude de la texture</i>	47
<i>III.1.6. Conclusion</i>	53
III.2. Non-stoechiométrie en carbone et hydrogène du précurseur "minéralisé". Modélisation thermodynamique	54
<i>III.2.1. Description des réactions</i>	54
<i>III.2.2. Etude du système solide-gaz</i>	61
<i>III.2.3. Validation du modèle par comparaison avec l'expérience</i>	68
<i>III.2.4. Conclusion</i>	85
III.3. Etude cinétique de la "minéralisation"	92
<i>III.3.1. Bases de la modélisation</i>	92
<i>III.3.2. Vers l'état d'équilibre : régime de diffusion pure non stationnaire</i>	98
<i>III.3.3. Régime mixte de réaction-diffusion</i>	112
<i>III.3.4. Conclusion</i>	120
III.4. Conclusion	120
Chapitre IV : étude de la cristallisation à haute température	123
IV.1. Expériences préliminaires	123

IV.2. Phénomène de cristallisation associé à la perte de masse à 1873 K	130
<i>IV.2.1. Caractérisation des résidus de calcination</i>	130
<i>IV.2.2. Analyse des gaz émanants</i>	135
<i>IV.2.3. Schéma réactionnel de la cristallisation</i>	139
IV.3. Recherche d'une corrélation entre la composition du solide amorphe minéralisé et la composition du solide cristallisé	140
<i>IV.3.1. Préparation des échantillons minéralisés amorphes</i>	141
<i>IV.3.2. Cristallisation comparée des échantillons minéralisés amorphes de compositions différentes</i>	145
<i>IV.3.3. Interprétation des résultats</i>	164
IV.4. Conclusion	166
 Conclusion	 167
 Références bibliographiques	 171
 Annexe I : Spécificités des gaz utilisés, fournis par l'Air Liquide	 175
Annexe II : Méthode t et méthode de Brunauer	177
Annexe III : Couplage analyse thermogravimétrique - Analyse Thermique Différentielle - Spectrométrie de masse	181
Annexe IV : Tableau des fréquences d'absorption IR de diverses liaisons	185
Annexe V : Description de la thermobalance utilisée dans l'étude de la "minéralisation" et protocole expérimental	187

Annexe VI :	
Modélisation thermodynamique de la "minéralisation".	
Résolution du système solide-gaz dans différents cas, détail des calculs	189
Annexe VII :	
Programmes utilisés dans la résolution numérique de l'étude cinétique	199
Annexe VIII :	
Description du protocole expérimental suivi pour les expériences menées en programmation de température sous balayage d'hélium jusqu'à 1873 K	209
Annexe IX :	
Description du protocole expérimental employé pour la préparation des échantillons minéralisés amorphes de composition différente	211
Annexe X :	
Description du protocole expérimental et de l'appareil utilisé pour les calcinations des échantillons minéralisés amorphes à 1873 K	215

Introduction

Il y a seulement quelques années est apparue une nouvelle famille de matériaux céramiques obtenus à partir de polymères organiques contenant des hétéroéléments tels que le silicium, l'azote, le bore, le titane. Par pyrolyse, ces précurseurs organiques se transforment en solides minéraux non oxydes comme le carbure de silicium (SiC) ou le nitrure de silicium (Si₃N₄), le nitrure de bore, etc...

Ce type de composés connaît un grand intérêt industriel, notamment dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatiale où les conditions sévères d'utilisation requièrent des performances élevées en résistance mécanique et thermique. Le choix de tels précurseurs est, à l'origine, un moyen de disposer d'un solide organique contenant, dès le départ, deux hétéroéléments, qui donnera par pyrolyse le produit minéral attendu, et ceci dans les proportions désirées. Le caractère polymérique des précurseurs organiques choisis rend en outre possible la production de fibres céramiques qui entrent dans l'élaboration de matériaux composites dans lesquels la matière céramique est renforcée par la fibre céramique.

Les applications industrielles visées nécessitent la fabrication de céramiques thermiquement et mécaniquement très résistantes jusqu'à une température la plus élevée possible. En effet, la pyrolyse conduit à une céramique amorphe dont la tenue mécanique s'effondre lors de sa cristallisation à plus haute température. Il est bien évident que les conditions de réussite sont liées à la compréhension des processus physico-chimiques impliqués lors de la pyrolyse qui s'effectue généralement jusqu'à une température supérieure à 1273 K. Les recherches effectuées jusqu'à présent ont visé principalement à caractériser les précurseurs à différents stades de leur évolution. Elles montrent bien que la nature du solide final dépend fortement de celle du précurseur initial, ainsi que des conditions expérimentales fixées lors du traitement thermique. Il ressort en outre que la transformation qui est généralement qualifiée de "transition organique-minéral" ou de "minéralisation", résulte à la fois de la décomposition du précurseur organique, par dégagements d'hydrogène et de méthane, et d'une densification appelée généralement "structuration". La plupart des résultats publiés sont consacrés à une description des phénomènes au moyen de techniques performantes de caractérisation des solides, aussi bien globales que locales, sans toutefois proposer un modèle dynamique rendant compte de cette transformation. En effet, peu d'auteurs ont essayé de traduire leurs observations expérimentales en terme de chemin réactionnel. Plus précisément, ne sont effectuées que des expériences de pyrolyse en programmation de température, au cours desquelles les différentes réactions possibles ne sont pas séparées.

Nous avons donc décidé, dès le début de nos recherches, de concentrer nos efforts sur l'étude d'un précurseur unique, afin de progresser dans la compréhension des phénomènes. Notre souci principal sera donc de trouver une démarche scientifique d'étude généralisable à toute transformation de même nature plutôt qu'un matériau final présentant des propriétés thermomécaniques très intéressantes.

Le polymère étudié est un polysilazane, qui contient donc en plus des espèces hydrocarbonées les éléments silicium et azote. Il est fourni par la Société Rhône-Poulenc qui a soutenu financièrement ces recherches. La céramique produite par la pyrolyse de ce précurseur est un carbonitride de silicium (formulé généralement par "SiNC"), dont aucun composé défini n'est connu à ce jour.

L'objectif de ce travail est de proposer un mécanisme réactionnel constitué d'étapes élémentaires, mettant en jeu les constituants du solide, qui rende compte de manière quantitative des résultats expérimentaux. Du fait de l'originalité de la transformation étudiée, à savoir la transition "de l'organique au minéral", et étant donné l'absence de liens entre les formalismes réservés à chacun des deux domaines de la chimie concernés (polymères et solides minéraux), nous verrons qu'il sera nécessaire d'introduire une formulation de la ou des phases solides en présence susceptible de décrire sans discontinuité les évolutions subies par le polymère.

Le premier chapitre de ce mémoire fournit une synthèse des principaux résultats de la bibliographie : identification des phénomènes responsables de la transformation de divers précurseurs (polysilanes, polycarbosilanes et polysilazanes), caractérisation du solide à différents stades de la pyrolyse.

Dans un deuxième chapitre, sont rassemblés les résultats d'expériences réalisées dans le but de déterminer les domaines de température dans lesquels une seule réaction peut être étudiée. Les protocoles précis de calcination y sont présentés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude thermodynamique et cinétique de la "transition organique-minéral". Il contient d'une part les résultats expérimentaux visant à montrer l'influence de la composition de l'atmosphère gazeuse sur la composition du solide minéralisé obtenu à une température modérée (~ 873 K). Dans l'atmosphère gazeuse seront fixés en particulier les potentiels chimiques par l'intermédiaire des pressions partielles d'hydrogène et de méthane puisque ces deux gaz sont produits par la transformation. Ce chapitre présente d'autre part une modélisation au moyen des concepts habituellement utilisés dans l'étude des transformations des solides minéraux.

Le dernier chapitre a pour but d'exploiter les prédictions issues de la modélisation présentée au chapitre précédent, pour étudier les conditions de cristallisation dans la céramique à plus haute température. En particulier, l'incidence du choix des conditions expérimentales lors de la "minéralisation" à plus basse température sur la nature de la céramique finale y est approfondie.

Enfin, une conclusion générale permet de faire une synthèse des principaux résultats acquis au cours de ces recherches, en soulignant particulièrement les potentialités de la démarche scientifique suivie pour l'étude de la pyrolyse de précurseurs similaires.

Chapitre I. Du précurseur organique à la céramique.

De nombreuses études ont été réalisées au cours des huit dernières années concernant la transformation d'un précurseur organique en un matériau céramique d'un grand intérêt pour les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Ce chapitre présente ces différents résultats, en préliminaire à notre étude.

I.1. Généralités

Avant tout développement, il est nécessaire de définir quelques termes utilisés par les différents auteurs. Les précurseurs dont il est question ici, sont des polymères contenant des éléments minéraux en bonne proportion par rapport au produit final souhaité en l'occurrence une céramique. Plusieurs types de précurseurs sont rencontrés, parmi eux les polysilanes, les polycarbosilanes et les polysilazanes.

Les polysilanes et les polycarbosilanes se composent des mêmes atomes : silicium, carbone et hydrogène. Seul l'enchaînement est différent. Dans le premier cas, il est réalisé par des liaisons silicium-silicium, dans le second cas, par des liaisons silicium-carbone. Les polysilazanes contiennent un type d'atome supplémentaire : l'azote ; la chaîne polymérique est formée de liaisons silicium-azote, les atomes de carbone et d'hydrogène sont présents dans les groupements latéraux.

L'obtention de fibres céramiques à partir de polymères organiques a été réalisée pour la première fois par S. Yajima en 1975 pour produire une fibre de carbure de silicium [1]. Le procédé de fabrication de telles fibres est décrit par de nombreux auteurs [2], [3]. Il comporte trois phases : le filage du précurseur polymérique, une phase de réticulation pour rendre la fibre infusible et un traitement thermique à une température comprise entre 1273 K et 1573 K sous atmosphère inerte ou sous vide. Deux procédés classiques de réticulation existent : par oxydation dans l'air à une température comprise entre 373 K et 473 K ou par irradiation avec un rayonnement γ ou un faisceau d'électrons. Ce dernier procédé permet d'éviter l'introduction d'oxygène dans le matériau tout comme ceux mis au point par la Société Rhône-Poulenc [2] pour les fibres polysilazanes, par réticulation chimique et thermique.

L'une des particularités de cette méthode est de produire justement des matériaux céramiques de formes diverses telles que des fibres de faible diamètre (15 μm pour la fibre "Nicalon", fibre de carbure de silicium commercialisée). Le filage du polymère organique avant sa conversion en céramique est facile et le traitement thermique n'altère pas sa mise en forme. D'autre part, ce procédé permet d'obtenir des matériaux céramiques à une température beaucoup plus basse que les procédés inorganiques conventionnels.

La transformation du polycarbosilane [3] ou du polysilazane [4] en céramique s'effectue en trois étapes. Jusqu'à 673 K se produit l'évaporation des composés de faible masse moléculaire. Entre 673 K et 1073 K, le polymère se décompose en produisant essentiellement de l'hydrogène et du méthane. Les réactions mises en jeu font intervenir des radicaux libres [4 -

5]. Elles conduisent, lorsque la température de traitement augmente, à des réseaux amorphes tridimensionnels de type carbure de silicium ("SiC") dans le cas de polycarbosilanes ou de type plus complexe ("SiNC") dans le cas de polysilazanes. A une température supérieure à 1273 K, le solide passe d'un état amorphe à un état microcristallisé puis cristallisé : carbure de silicium (avec les précurseurs polycarbosilanes), mélange de phases carbure et nitrure de silicium (avec les précurseurs polysilazanes). La cristallisation s'accompagne d'une perte de masse. Dans le cas de fibres céramiques, la cristallisation provoque leur désintégration (diminution brutale de la contrainte à la rupture). C'est pourquoi les fibres céramiques produites à partir de précurseurs polycarbosilanes par exemple résultent d'un traitement thermique à 1273 K - 1573 K, car cette température correspond précisément au maximum de la contrainte à la rupture [1], [3]. Leurs propriétés mécaniques sont de ce fait optimales. Un dernier avantage de ce procédé de fabrication de céramiques est que l'on peut produire aussi bien un matériau très pur tel que le nitrure ou le carbure de silicium [6] qu'un matériau composite tel que la fibre "Nicalon" qui est un mélange quasi-amorphe de carbure de silicium, de dioxyde de silicium et de carbone. L'étude bibliographique suivante présente une synthèse des travaux effectués jusqu'à présent au sujet de la transformation du précurseur organique en céramique.

I.2. Etude bibliographique

La composition du précurseur et les conditions de traitement jouent un rôle important dans l'élaboration de telles céramiques du point de vue de leurs propriétés et de leur nature.

Les polymères ramifiés ou contenant des cycles présentent des rendements de céramisation plus élevés que les polymères linéaires mais conduisent à des céramiques présentant des propriétés mécaniques mauvaises [3], [6]. Ceci explique que les précurseurs sont des polymères linéaires, pré-traités, toutefois, pour augmenter leur degré de réticulation [4], [6], [7].

D'autre part, l'introduction d'azote dans le précurseur retarde la cristallisation [2], [4], [5], [8], [9]. Après les polycarbosilanes, le choix des précurseurs s'est donc orienté vers les polysilazanes. Certains auteurs ont montré également qu'un traitement effectué sous ammoniac sur un polycarbosilane conduit à un matériau contenant de l'azote et exempt de carbone [3], [11]. L'oxygène est lui aussi considéré comme inhibiteur de la cristallisation [8], [10]. Toutefois, des études sur les fibres de type "Nicalon" [3] et sur des fibres de polysilazanes [5], [12] ont montré que la cristallisation survient après un dégagement de monoxyde de carbone. Ce gaz résulte de réactions entre l'oxygène contenu dans le précurseur et une forme de carbone dit "en excès" ou "libre" dont l'existence sera discutée ultérieurement [12], [13], [14]. C'est pourquoi il est préférable de ne pas introduire d'oxygène dans les précurseurs ; d'où l'intérêt d'une réticulation des fibres autre que par oxydation.

Parallèlement aux études menées sur plusieurs types de précurseurs pour montrer l'influence de leur sur la céramique, certains auteurs ont fait varier l'atmosphère de calcination pour un précurseur donné. Le tableau I.1. rassemble différents résultats bibliographiques ; la grande diversité des solides obtenus après des traitements thermiques effectués sous ammoniac, sous vide, sous argon et sous azote indique une très grande sensibilité du système aux gaz ambiants.

Références bibliographiques	Nature du précurseur	Température maximale du traitement	Atmosphère de calcination	Nature du produit céramique obtenu
[7] [12]	$(\text{CH}_3\text{SiHNSi}(\text{CH}_3)_3)_{0,14} - (\text{CH}_3\text{SiHNSiH})_{0,58} - (\text{CH}_3\text{SiN})_{0,28}$ polyvinylsilazanes	1673 K	Ammoniac	Cristallisé en nitrure de silicium (Si_3N_4). Absence de carbure de silicium (SiC).
[4] - [16]	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{---}[\text{Si} - \text{CH}_2]_n\text{---} \\ \\ \text{NMe}_2 \end{array} \quad [4]$ $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{---}[\text{Si} - \text{CH}_2]_n\text{---} \\ \\ \text{NMe}_2 \end{array} \quad [4]$ hydridopolysilazane [16] (Dow Corning Corp.)	1673 K	Vide Argon	Cristallisé en carbure de silicium β (SiC). Amorphe.
[15] [17]	polyvinylsilazane $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}[\text{Si} - \text{N}]_x\text{---} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}$ R, R' = H, CH_3	1873 K	Argon	Cristallisé en carbure de silicium β (SiC).
[17]	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}[\text{Si} - \text{N}]_x\text{---} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}$ R, R' = H, CH_3	1773 K	Azote	Cristallisé en nitrure de silicium α et nitrure de silicium β . Une phase carbure de silicium β a été identifiée par O. Delverdier et coll. [15] par microscopie électronique à transmission.
[7]	$(\text{CH}_3\text{SiHNSi}(\text{CH}_3)_3)_{0,14} - (\text{CH}_3\text{SiHNSiH})_{0,58} - (\text{CH}_3\text{SiN})_{0,28}$	1673 K	Azote (95 %) Hydrogène (5 %)	Apparition d'une phase nitrure de silicium α cristallisé.

Tableau I.1. : résultats bibliographiques comparant les natures des céramiques obtenues en fonction des différentes atmosphères de traitement thermique.

O. Delverdier et coll. [15] ont mis en évidence, en outre, le rôle de la diffusion dans la cristallisation en faisant varier la vitesse de montée en température.

Un autre facteur extrêmement influent n'est pas évoqué ici volontairement. C'est la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de calcination. Il fait l'objet d'un des paragraphes suivants.

L'ensemble de ces observations montre donc que la nature et les propriétés de la céramique que l'on veut obtenir sont évidemment liées à la nature du précurseur mais aussi aux conditions dans lesquelles la transformation est effectuée.

Il est nécessaire maintenant d'étudier le système Si-C-N-O du point de vue thermodynamique pour pouvoir discuter de la stabilité des différentes phases susceptibles de cristalliser en fonction des valeurs des pressions partielles de différents gaz.

I.2.1. Etude thermodynamique du système Si-C-N-O

Les phases condensées qui peuvent se former sont le dioxyde de silicium (SiO_2), l'oxynitride de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), le carbure de silicium β ($\beta\text{-SiC}$), le nitrure de silicium α ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), le nitrure de silicium β ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), le silicium (Si) et le carbone (C).

S. Wild, P. Grieverson et K.H. Jack [18] ont montré que la phase α du nitrure de silicium est en réalité un oxynitride de silicium avec des atomes d'oxygène en substitution d'atomes d'azote, des lacunes d'azote et de silicium ou des ions Si^{3+} situés dans des sites silicium tétravalents. La composition approximative de cette phase est intermédiaire entre $\text{Si}_{11,4}\text{N}_{15}\text{O}_{0,3}$ et $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$ [19].

La phase β est par contre un nitrure de silicium pur. Son domaine de stabilité est donc très restreint comme en témoignent les figures I.1. et I.2. représentant les diagrammes de phase de Wild, Grieverson et Jack [19] à 1473 K et 1623 K respectivement pour le système Si-N-O.

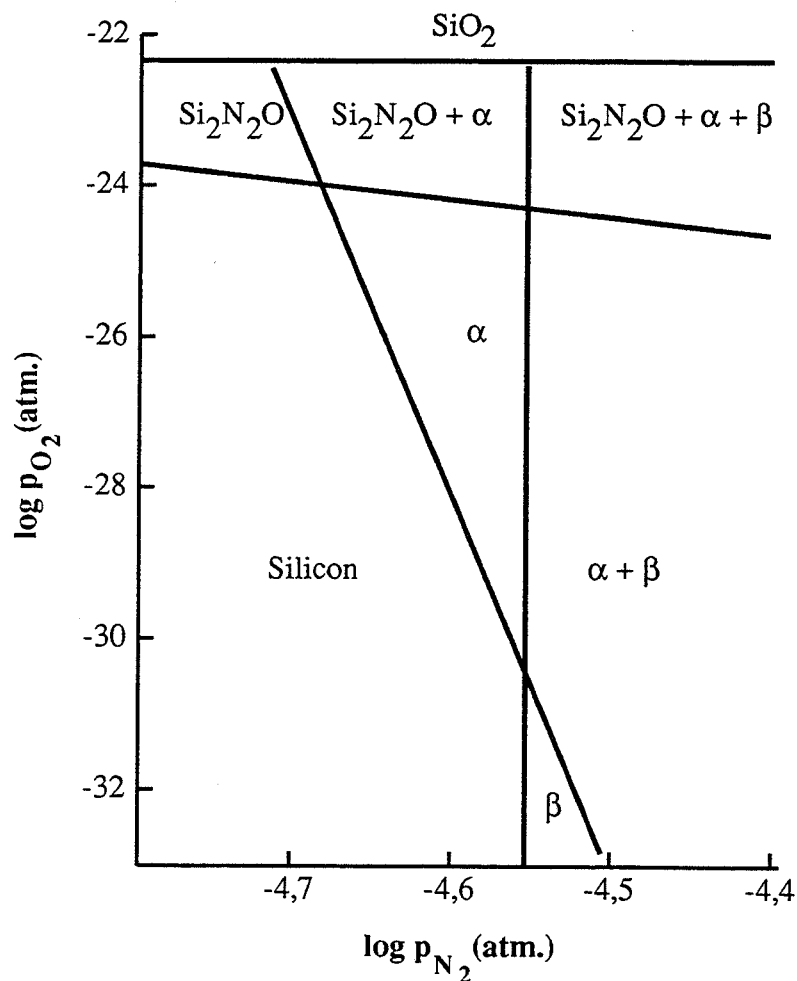


Figure I.1 : Diagramme de phases du système Si-N-O à 1473K [19]

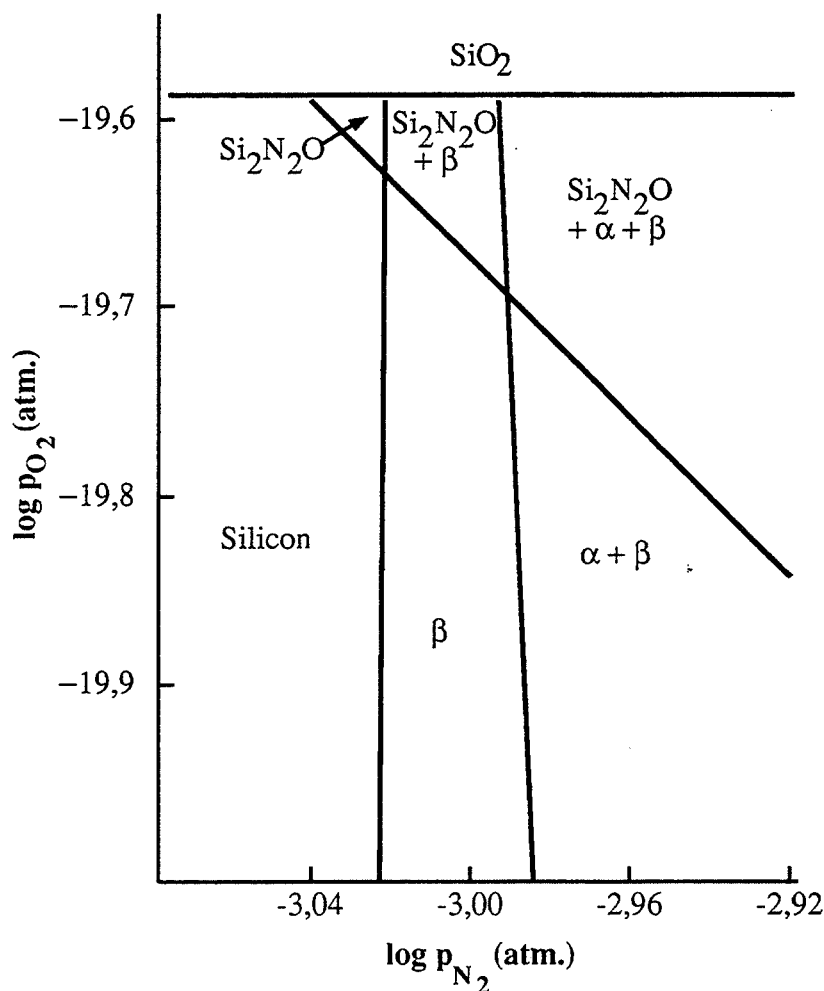


Figure I.2 : Diagramme de phases du système Si-N-O à 1673K [19]

La littérature présente plusieurs diagrammes thermodynamiques pour le système Si-C-N-O où sont fixées soit les pressions partielles d'azote (p_{N_2}) et de monoxyde de carbone (p_{CO}), soit la température et la pression partielle d'azote ou encore l'activité du carbone (a_C) et la pression partielle d'azote. Les figures I.3., I.4., I.5. et I.6. représentent plusieurs de ces diagrammes.

Les figures I.3., I.4. et I.5. montrent que la phase nitrure de silicium (peu d'auteurs distinguent les phases α et β) n'est plus stable lorsque l'on augmente la température ou la pression partielle de monoxyde de carbone ou encore lorsque l'on diminue la pression partielle d'azote. Dans ces conditions, la phase stable est le carbure de silicium β si la pression partielle d'oxygène est très faible (de l'ordre de 10^{-15} Pa voire moins) ou l'un des deux oxydes (Si_2N_2O ou SiO_2).

La comparaison des figures I.5. et I.6. reflète en fait les différences engendrées par une calcination en présence ou en absence de graphite (selon le creuset et le four choisis). Dans le premier cas, l'activité du carbone sera égale à l'unité (cf. figure I.5.), dans le second, elle sera inférieure à l'unité (cf. figures I.6.). Il en résulte que la phase Si_3N_4 sera stable à plus haute température dans un four sans graphite que dans un four avec graphite. Il est aisé de montrer d'autre part que l'utilisation d'un creuset en alumine crée à 1773 K une pression

partielle d'oxygène suffisamment importante (de l'ordre de 10^{-12} Pa) pour favoriser la stabilité de la phase oxynitride de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$).

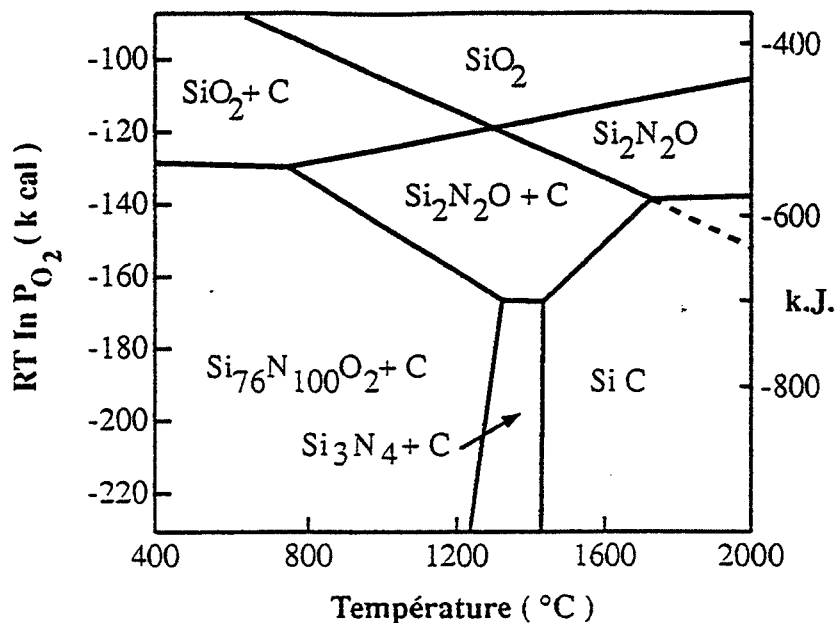


Figure I.3. : diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [20].

$p_{\text{N}_2} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $p_{\text{CO}} = 8,4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$; $\text{Si/C} = 1$ ($\text{Si}_{76}\text{N}_{100}\text{O}_2$: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; Si_3N_4 : $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$).

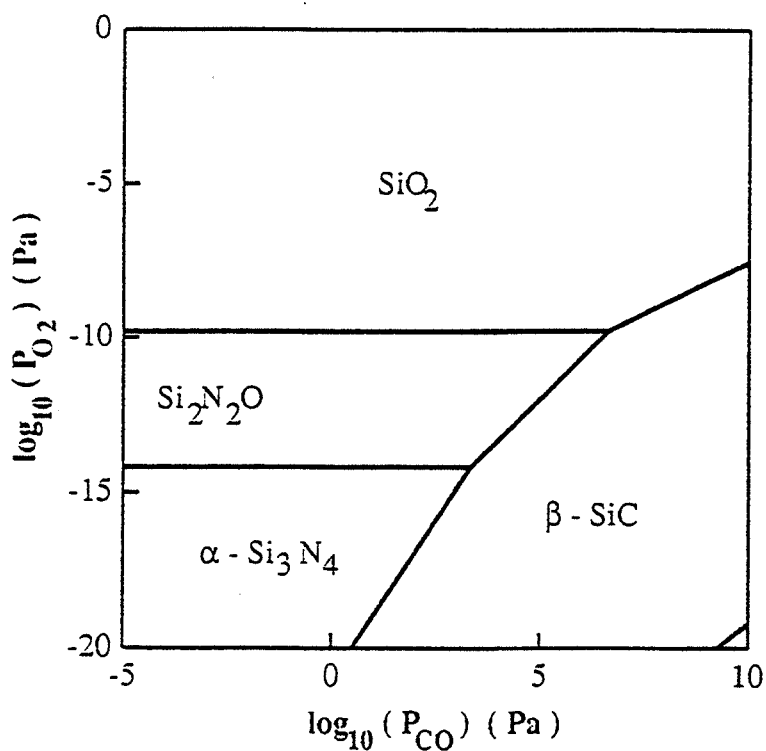


Figure I.4. : diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [21].

1773 K ; $p_{\text{N}_2} = 0,98 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

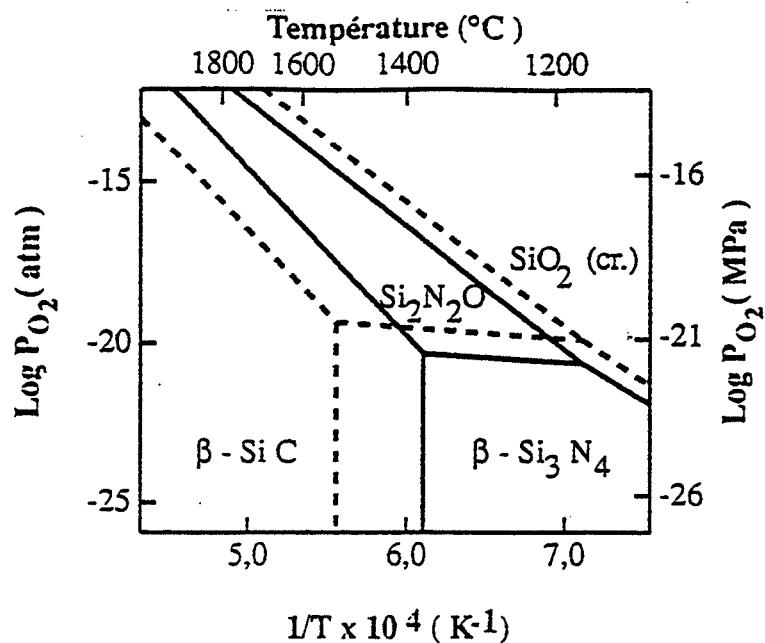


Figure I.5 : *diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [22].*
 $a_C = 1$; $p_{N_2} = 10^5 \text{ Pa}$ (—) et 10^6 Pa (---) ($\text{Si}_{76}\text{N}_{100}\text{O}_2$: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; Si_3N_4 : $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$).

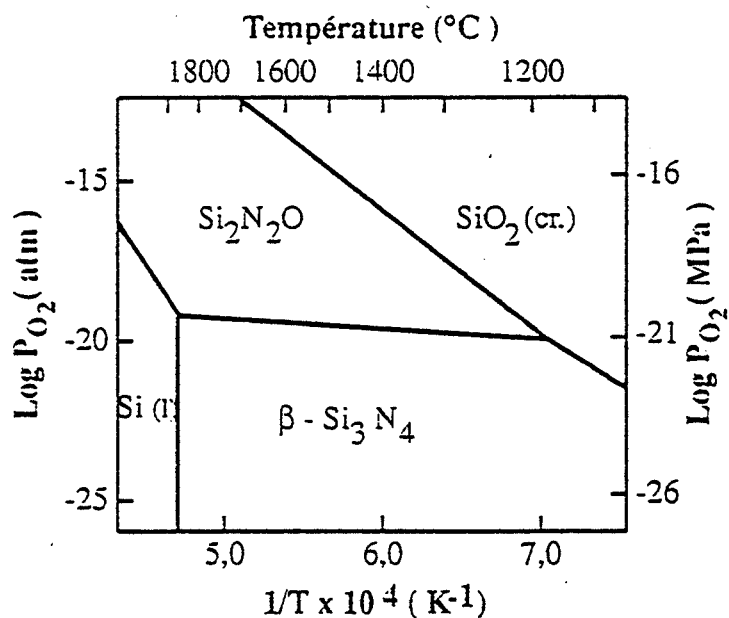


Figure I.6 : *diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [22].*
 $a_C = 10^{-4}$; $p_{N_2} = 10^6 \text{ Pa}$.

Plus récemment, Heuer et Lou [23] ont proposé des diagrammes pour les systèmes Si-C-O et Si-N-O plus complets, où des réactions supplémentaires de type volatilisation de solides sont prises en compte. Ce ne sont pas les diagrammes de phases couramment utilisés en thermodynamique mais des diagrammes de volatilité. Les figures I.7. et I.8a. à I.8d. représentent respectivement les diagrammes des systèmes Si-N-O et Si-C-O. Les droites représentent les pressions d'équilibre du monoxyde et du dioxyde de silicium gazeux à différentes températures en fonction de la pression partielle d'oxygène, résultant de réactions du type :



pour une pression partielle d'azote fixée (système Si-N-O) ou pour une pression partielle de monoxyde de carbone fixée (système Si-C-O). Des domaines de prépondérance de phases concernées sont ainsi délimités.

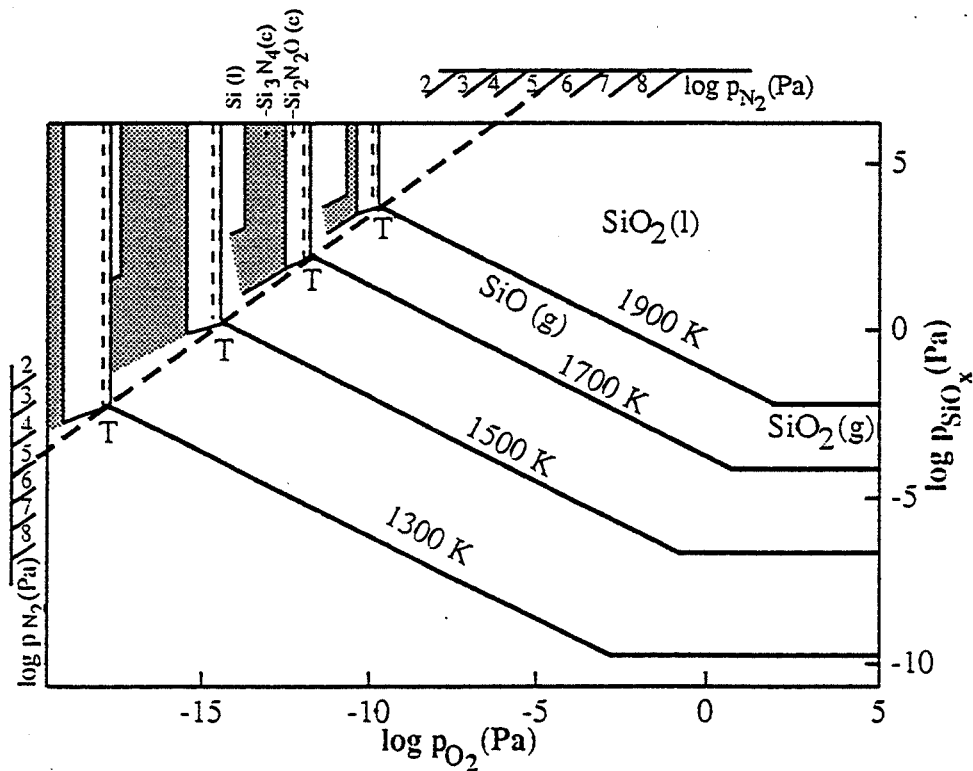


Figure I.7. : diagramme de volatilité du système Si-N-O [23].
 $p_{N_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

Le diagramme représenté sur la figure I.8a. est construit pour une pression partielle de monoxyde de carbone p_{CO}^* telle que l'activité en carbone soit égale à l'unité ; elle varie donc avec la température. Si la pression partielle de monoxyde de carbone est supérieure à p_{CO}^* , à la température T, le diagramme a l'allure de la figure I.8b. Si elle est inférieure à p_{CO}^* , le

diagramme de la figure I.8c. est obtenu. Si elle devient trop faible, le domaine de prépondérance du carbure de silicium cristallisé noté " $\text{SiC}_{(c)}$ " est quasi-inexistant comme le montre la figure I.8d.

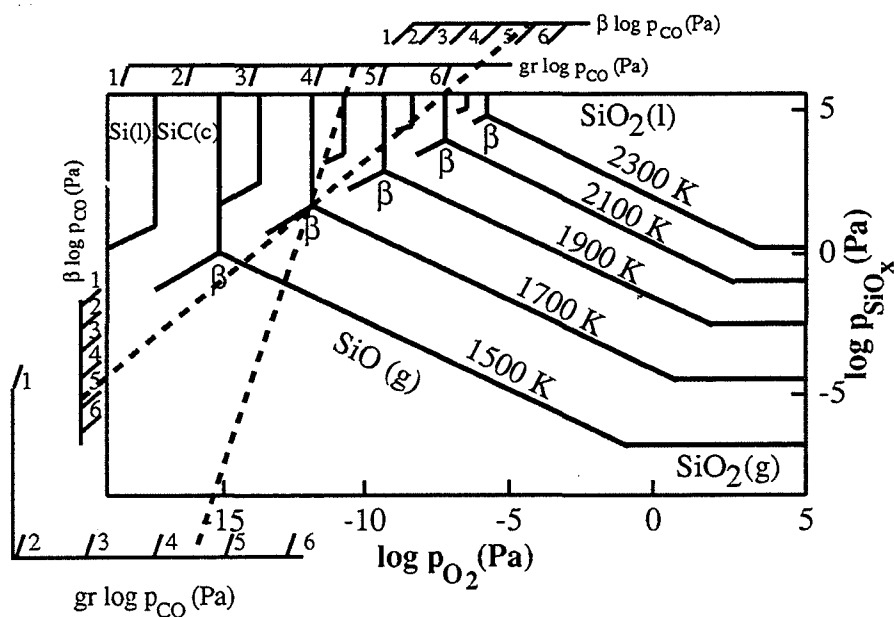


Figure I.8a. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23].

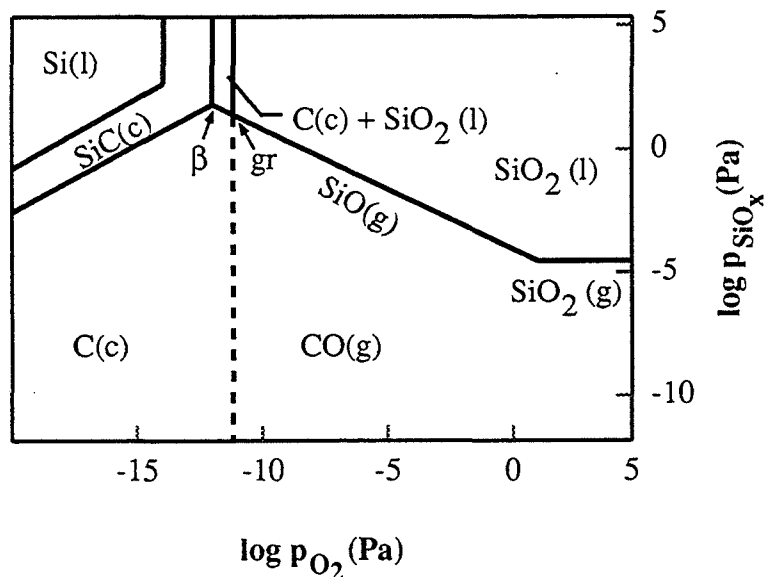


Figure I.8b. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23].
1700 K ; $p_{\text{CO}} = 10^5 \text{ Pa}$.

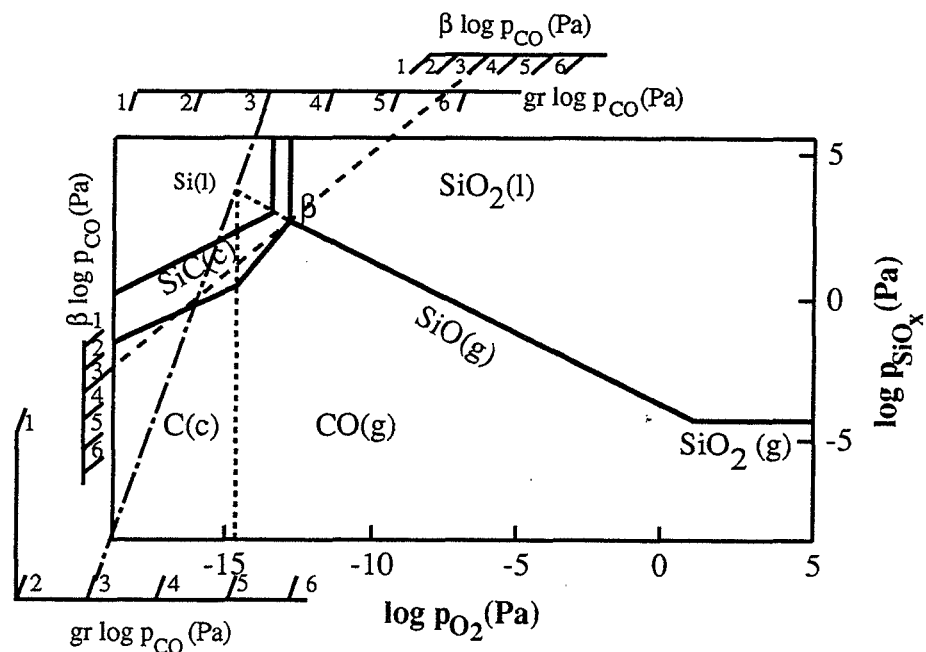


Figure I.8c. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23].
 1700 K ; $p_{CO} = 10^3$ Pa.

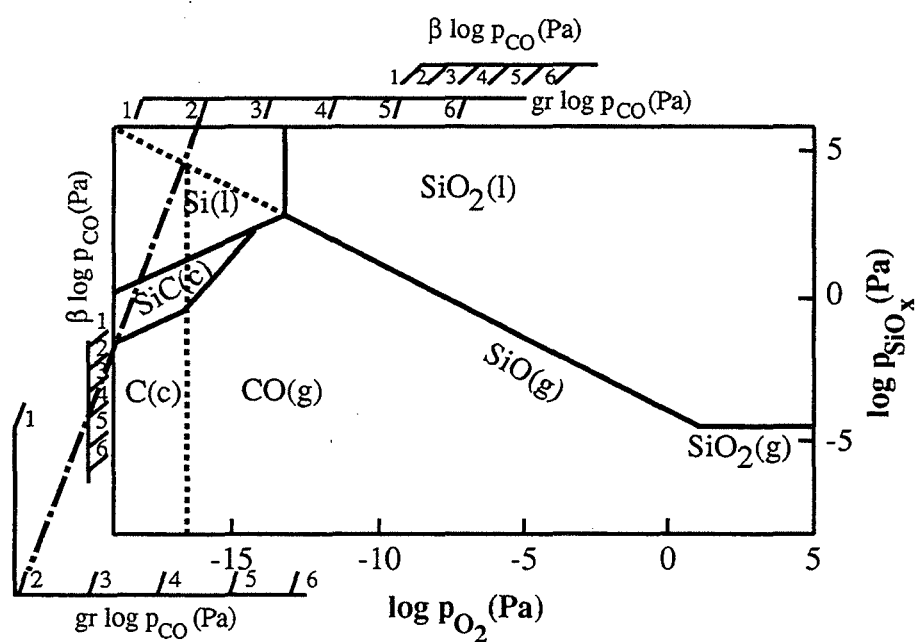
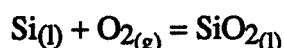


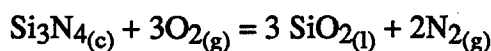
Figure I.8d. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23].
 1700 K ; $p_{CO} = 10^2$ Pa.

Les échelles nomographiques $\log p_{N_2}$, $\beta \log p_{CO}$ et $gr \log p_{CO}$ servent à construire le diagramme pour une autre valeur de pression partielle d'azote ou de monoxyde de carbone en déterminant respectivement les points notés T, β et gr. Les droites de construction figurent encore en pointillés sur les diagrammes des figures I.7. à I.8d..

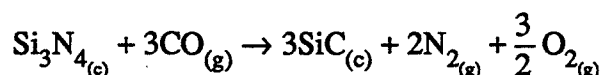
Bien qu'il soit inexistant, les auteurs font apparaître sur les diagrammes un domaine $Si_{(l)}$. La frontière tracée entre les domaines $Si_{(l)}$ et $Si_3N_{4(c)}$ sert uniquement à la détermination de la pression partielle d'azote à l'équilibre relative à la décomposition du nitrure de silicium en silicium et azote. Cette pression est atteinte lorsque cette frontière se superpose à la droite verticale en pointillés (cf. figure I.7.). Ces deux droites représentent en effet respectivement les équilibres suivants :



et :



La connaissance de ces deux diagrammes relatifs respectivement aux systèmes Si-N-O et Si-C-O permet de tracer le diagramme de volatilité du système Si-C-N-O pour toute température comprise entre 1300 K et 1900 K, toute pression partielle d'azote comprise entre 10^2 et 10^3 Pa et toute pression partielle de monoxyde de carbone comprise entre 10^1 et 10^6 Pa. Il suffit de superposer les deux diagrammes correspondants aux valeurs de température et pressions partielles en faisant figurer toutefois la frontière entre les deux domaines $Si_3N_{4(c)}$ et $SiC_{(c)}$. Une nouvelle réaction intervient ici :



La nouvelle frontière est donc définie par la relation :

$$\log p_{O_2} = \frac{2}{3} \log K + 2 \log p_{CO} - \frac{4}{3} \log p_{N_2} = \text{constante}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction écrite ci-dessus ; elle est calculée à partir de tables thermodynamiques [24].

La figure I.9. représente ce diagramme de volatilité, à 1700 K, pour une pression d'azote de 10^5 Pa et une pression de monoxyde de carbone de 10^3 Pa. La frontière définie précédemment a pour équation, dans ce cas : $\log p_{O_2} = -15,09$. Pour une pression partielle de monoxyde de carbone plus élevée (par exemple 10^5 Pa), cette frontière devient : $\log p_{O_2} = -11,09$. De par cette position, le diagramme de volatilité obtenu est identique à celui du système Si-C-O de la figure I.8b. ; les domaines $Si_3N_{4(c)}$ et $Si_2N_2O_{(c)}$ ont disparu. Ces résultats sont en accord avec ceux de Durham et coll. [21] présentés sur la figure I.4..

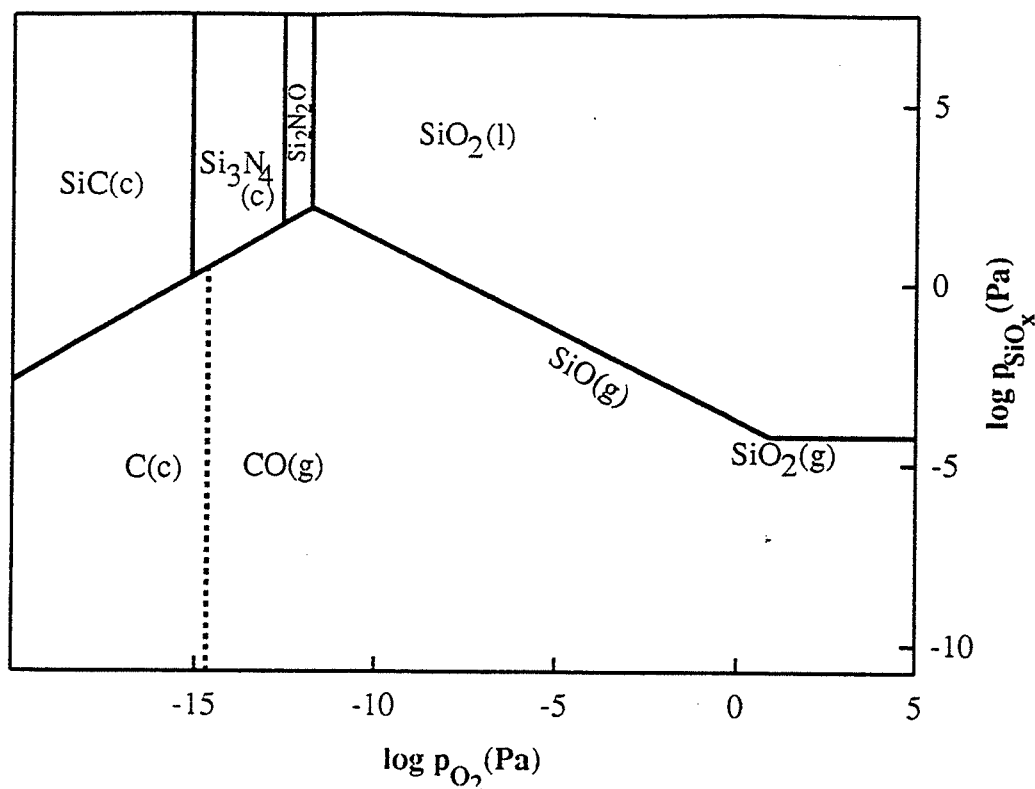


Figure I.9. : diagramme de volatilité du système Si-C-N-O [23].
 1700 K ; $p_{CO} = 10^3 \text{ Pa}$; $p_{N_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

Ces diagrammes de volatilité obtenus à partir des travaux de Heuer et Lou [23] contiennent l'information complète thermodynamique concernant le système Si-C-N-O. Toutefois, ceci ne permet pas de prévoir la nature des phases cristallisées que l'on obtient après calcination des précurseurs organiques. Comme il a déjà été précisé, l'observation de ces phases est liée à leur vitesse de cristallisation. Les pressions partielles d'oxygène pour lesquelles les phases carbure et nitrure de silicium sont observées par les différents auteurs, sont plus élevées que celles prévues par la thermodynamique (qui sont inférieures à 10^{-10} Pa) puisqu'il est possible de les obtenir expérimentalement.

D'autre part, les céramiques présentant des propriétés intéressantes pour leurs applications industrielles sont des mélanges amorphes : leur stabilité ne peut donc pas être déduite directement de cette étude thermodynamique.

K. Luthra [25] a repris l'étude dans le cas de mélanges amorphes. Son raisonnement s'appuie sur l'hypothèse suivante : l'état amorphe est considéré comme un liquide surfondu, solution idéale de composition uniforme connue. Les activités des différents constituants (SiC, C et SiO_2 pour la fibre "Nicalon" par exemple) avec l'état liquide comme référence sont donc calculées. Les valeurs des activités avec l'état solide comme référence notées a_s sont déduites de ces valeurs par une relation faisant intervenir la température et l'entropie de fusion et permettent ainsi le calcul des pressions partielles des gaz produits par la fibre. Les figures I.10a. et I.10b. représentent les valeurs de ces pressions en fonction de la température calculées dans le cas d'un solide amorphe (avec pour simplifier toutes les activités égales) et dans le cas d'un solide

cristallisé (activités égales à l'unité). On constate donc que les calculs thermodynamiques réalisés sur des composés cristallisés conduisent à une solution approchée relativement bonne pour les fibres amorphes. Toutefois, le calcul des pressions partielles résiduelles des gaz avec les valeurs exactes des activités calculées suivant le principe énoncé précédemment dans le cas de la fibre "Nicalon" montre que ce type de matériau est beaucoup plus instable à haute température que des fibres cristallisées. Ainsi, un traitement sous vide entraîne-t-il la décomposition rapide de la fibre. Un traitement sous une atmosphère où les pressions partielles de ces trois gaz sont supérieures à celles calculées occasionne une évolution continue de la composition de la fibre.

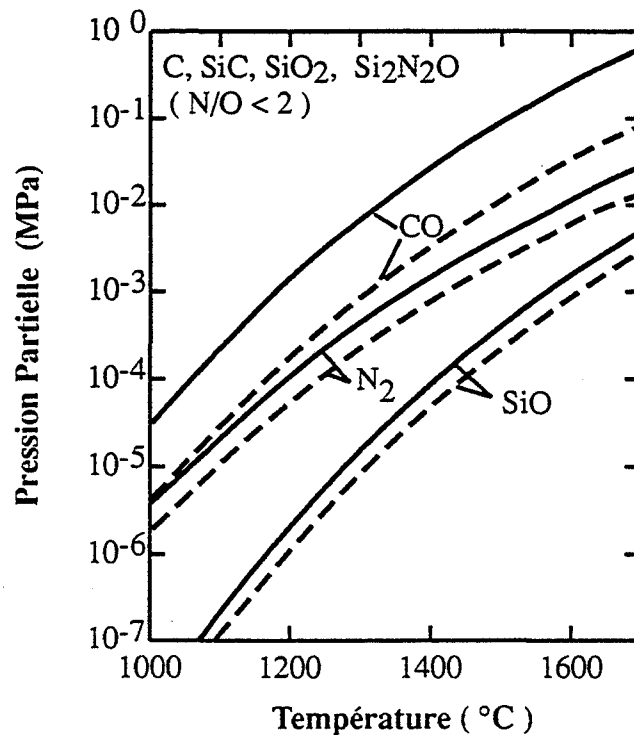


Figure I.10a. : valeurs de p_{CO} , p_{N_2} et p_{SiO} en fonction de la température dans le cas d'un solide amorphe ($--- a_s = 0,25$) et dans le cas d'un solide cristallisé ($— a_s = 1$) [25].

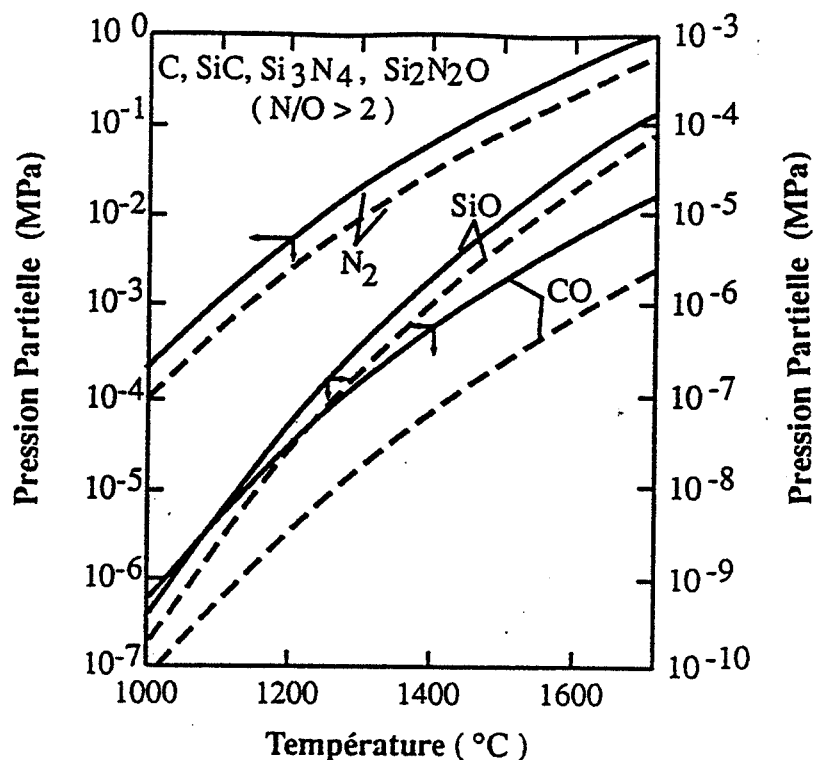


Figure I.10b. : *valeurs de p_{CO} , p_{N_2} et p_{SiO} en fonction de la température dans le cas d'un solide amorphe ($a_s = 0,25$) et dans le cas d'un solide cristallisé ($a_s = 1$).*

Johnson et coll. [26] ont mesuré effectivement ces pressions partielles de monoxyde de carbone, d'azote et de monoxyde de silicium. Elles sont dans le cas de la fibre "Nicalon" très inférieures aux valeurs calculées par Luthra [25]. La limitation cinétique est à nouveau mise en évidence ici.

I.2.2. Caractérisation des produits intermédiaires formés lors de la conversion du précurseur en céramique

Du fait du caractère amorphe du solide au cours de la transformation, des techniques appropriées sont nécessaires pour le caractériser. Plusieurs auteurs ont centré leurs recherches sur la caractérisation des fibres ou des poudres céramiques quasi-amorphes obtenues en fin de conversion [15], [27], [28], [29], [30]. La finalité de ces études était de relier la microstructure des matériaux à leur comportement à haute température. La nature des microcristallites présents dans ces fibres et ces poudres avant la cristallisation complète et leurs positions relatives ont été mises en évidence au moyen des microscopies électroniques à transmission et à haute résolution complétées de techniques telles que la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (E.E.L.S.) [27] ou la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (E.D.S.) [28] permettant une analyse chimique très localisée. Dans le cas de fibres réellement amorphes, Lipowitz et coll.

[30] ont déterminé la nature des liaisons chimiques par E.S.C.A.. Dixmier [31] a proposé quant à lui des modèles théoriques pour le nitrure et le carbure de silicium amorphes pour expliquer les résultats observés par diffraction des rayons X aux grands angles sur des fibres céramiques. D'autres ont étudié plus précisément la structure des polymères précurseurs. Mais peu se sont intéressés à la transformation réelle du précurseur, c'est-à-dire à la transition organique-minéral. Dans ce domaine, les recherches ont abouti à une description qualitative des produits en cours d'évolution.

Ainsi, l'évolution du précurseur d'un état organique vers un état minéral est clairement mise en évidence par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier [7], [32] et la résonance magnétique nucléaire à l'état solide [32]. Les nombreuses bandes d'absorption infra-rouge relatives aux liaisons organiques disparaissent lors de la calcination de polysilazanes de 473 K à 1673 K. L'apparition d'une bande d'absorption en infra-rouge à 1370 cm^{-1} entre 773 K et 1473 K et le déplacement du signal vers les champs forts, en résonance magnétique nucléaire ^{13}C , à 773 K indiquent l'apparition de sites carbonés de type $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ aux dépens des groupements méthyle. La présence de cette espèce coïncide avec les dégagements de méthane et d'hydrogène mentionnés dans le paragraphe I.1.. A 1673 K, une seule bande d'absorption très large est observée en infra-rouge dans un résidu calciné sous azote, entre 600 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Elle est attribuée aux liaisons silicium-carbone et silicium-azote. De la même façon, à 1123 K le signal RMN ^{13}C d'un résidu calciné sous argon se centre progressivement sur un déplacement chimique voisin de celui du carbure de silicium β .

Ces résultats montrent donc que la décomposition du précurseur produisant du méthane et de l'hydrogène conduit à une réticulation autour des atomes de carbone : les groupements méthyle se transforment progressivement en sites carbonés secondaires, tertiaires puis quaternaires de type " CSi_4 ". Une étude complète des résidus de pyrolyse par résonance magnétique nucléaire ^{13}C , ^{29}Si et ^{15}N permet une connaissance exacte des divers sites présents dans le solide à différentes températures.

A une température supérieure à 1123 K, les environnements locaux des atomes respectifs d'azote, de carbone et de silicium sont de type NSi_3 , CSi_4 , SiC_4 , SiC_3N , SiC_2N_2 . L'existence des sites mixtes SiC_3N et SiC_2N_2 explique l'appellation courante de carboniture de silicium.

Des analyses E.S.C.A. des résidus de pyrolyse à 1473 K [4] conduisent par désomation des pics obtenus à l'identification des différentes liaisons chimiques présentes dans le solide ; les résultats sont cohérents avec les analyses RMN.

Ces deux techniques permettent en outre une analyse élémentaire semi-quantitative. Les pourcentages atomiques des éléments silicium, carbone et azote ainsi estimés peuvent être comparés aux valeurs obtenues par analyse chimique classique [32].

C. Gérardin [32] a montré d'autre part par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) que la décomposition du précurseur produisant du méthane et de l'hydrogène entraîne également la formation de défauts paramagnétiques qui sont des liaisons pendantes sur des atomes de carbone. Une autre étude [33] réalisée sur un précurseur polycarbosilane montre que

la quantité de ces défauts est plus faible dans les résidus calcinés sous hydrogène. En effet, si l'on suppose que le mécanisme est de type radicalaire, de nombreuses scissions de liaisons carbone-silicium et carbone-hydrogène surviennent et donnent naissance à des défauts localisés sur les atomes de carbone. A une température supérieure à 1173 K, la production de méthane et d'hydrogène diminue. Le réseau se réarrange alors provoquant la diminution du nombre de ces défauts observés par R.P.E., et une densification suite aux multiples recombinaisons radicalaires. F. Sirieix et P. Goursat [5] ont mis en évidence ce dernier phénomène par des mesures de surface spécifique. Le réarrangement conduit à plus haute température à la cristallisation.

A partir de ces informations structurales, quelques auteurs ont imaginé un schéma de structure des céramiques amorphes. La figure I.11. représente celui proposé par J. Lipowitz [16] pour des céramiques composées de silicium, d'azote, de carbone et d'hydrogène. G.D. Soraru et coll. [34] en ont également proposé un pour les céramiques de type carbure de silicium.

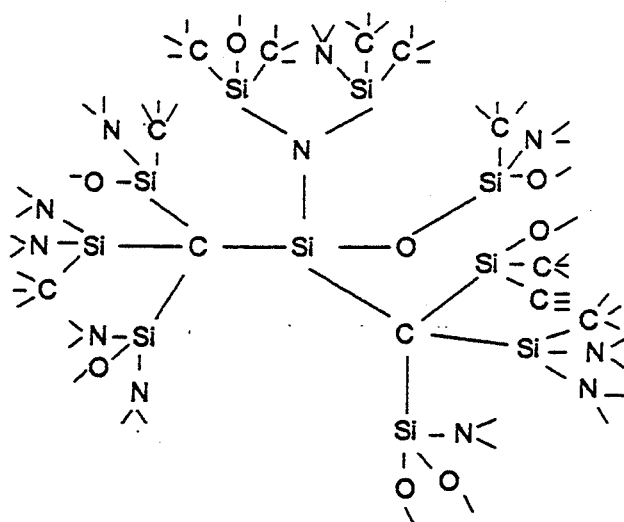


Figure I.11. : schéma de structure d'une céramique amorphe.

Peu d'auteurs cependant ont proposé des mécanismes détaillés de la transformation du précurseur produisant du méthane et de l'hydrogène : S.J. Ting et coll. [33] pour un précurseur polycarbosilane et C. Gérardin [32] pour des précurseurs polycarbosilanes et polysilazanes.

Finalement, nous avons pu noter que les nombreuses études citées dans les paragraphes précédents mettent l'accent sur la présence d'une autre espèce carbonée dans les précurseurs en cours de conversion appelée carbone "libre" ou "en excès". Beaucoup, en effet, ont relié la présence de cette espèce à des effets observés à haute température lors de la cristallisation des céramiques. Le paragraphe suivant est une synthèse de ces différents résultats montrant l'existence et le rôle de ce type de carbone.

I.2.3. Le carbone "libre" ou "en excès" : son existence, son rôle

Le terme carbone "libre" ou "en excès" provient du calcul de la composition hypothétique élémentaire thermodynamiquement la plus stable de la céramique [16]. Compte tenu des valeurs des énergies libres de formation du dioxyde de silicium (SiO_2 , quartz), du nitrure de silicium ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) et du carbure de silicium ($\beta\text{-SiC}$), la totalité des atomes d'oxygène est supposée appartenir à une phase dioxyde de silicium, l'azote, à une phase nitrure de silicium et le carbone à une phase carbure de silicium. Le carbone (ou le silicium) restant est supposé se trouver à l'état élémentaire, et est appelé de ce fait "carbone (ou silicium) en excès".

Dans cette hypothèse, les pourcentages atomiques obtenus par l'analyse élémentaire permettent de calculer le taux de carbone "libre" ou "en excès" dans les céramiques. Toutefois, cette composition chimique hypothétique ne représente pas les phases réellement présentes dans la céramique puisque celle-ci reste amorphe jusqu'à une température supérieure à 1673 K.

D'un point de vue expérimental, un type de carbone particulier est mis en évidence lors de la pyrolyse des précurseurs organiques. Des analyses par spectroscopie Raman des résidus de pyrolyse de polysilazanes à 1673 K [4], [16], [30] révèlent la présence de carbone dans une structure polyaromatique turbostratique (en désordre rotationnel complet) de taille apparente d'environ quatre nanomètres dans le plan polyaromatique. Une étude approfondie des résidus de pyrolyse à des températures supérieures à 1273 K par microscopie électronique à transmission [35] montre que ce carbone forme des briques élémentaires appelées unités structurales de base (U.S.B.) dont le pourtour est saturé par des groupements CH aromatiques. L'augmentation de la température de pyrolyse entraîne dans un premier temps, une association de ces unités dont les plans aromatiques s'orientent parallèlement et autour des microcristallites de carbure de silicium β , les empêchant ainsi de croître.

Ce carbone "libre" engagé dans des doubles liaisons carbone-carbone aromatiques est également observé par Bouillon et coll. [4] par spectroscopie infra-rouge avec la présence d'une bande d'absorption à 1600 cm^{-1} . Sa teneur a pu être déterminée à partir d'analyses E.S.C.A.. Une analyse par résonance magnétique nucléaire ^{29}Si quantitative [32] sur des résidus de pyrolyse à des températures supérieures à 1123 K permet le calcul du taux de carbone lié à des atomes de silicium. Par différence avec le taux de carbone global trouvé par l'analyse chimique élémentaire, un taux de carbone non lié aux atomes de silicium est obtenu. Ces atomes de carbone constituent la "phase carbonée libre" formée par des unités aromatiques (USB) associées, très stables thermiquement [35]. A des températures de pyrolyse supérieures à 1673 K sous argon, une régression de l'organisation du carbone aromatique est observée dans les résidus avec simultanément une forte croissance de cristaux de carbure de silicium et la perte d'azote sous forme d'azote gazeux N_2 [35]. Ce résultat suggère une réaction entre le carbone "libre" et la phase amorphe contenant des atomes de silicium, de carbone et d'azote. Toutefois, l'analyse chimique des résidus cristallisés montre toujours la présence de carbone "en excès". L'analyse par spectroscopie Raman de résidus de pyrolyse à des températures comprises entre 1673 K et 2573 K sous argon montre d'autre part une graphitisation progressive du carbone "libre" aromatique. La présence de sphérulites de graphite est également mise en évidence dans des résidus de pyrolyse à 2073 K par microscopie électronique à transmission [29].

Ces différentes observations suggèrent que la cristallisation de l'amorphe est liée à l'élimination du carbone "en excès". Cette hypothèse a été avancée par d'autres auteurs après avoir observé un dégagement de monoxyde de carbone précédant la cristallisation dans le cas unique de fibres réticulées par oxydation (cf. I.1.).

Un résultat complémentaire de résonance magnétique nucléaire ^{13}C [33] montre que la pyrolyse d'un polycarbosilane sous hydrogène conduit à un taux de doubles liaisons carbone-carbone aromatiques plus faible que par la pyrolyse sous argon.

Hormis son rôle dans la cristallisation, Bouillon et coll. [36] ont montré, dans le cas de précurseurs polycarbosilanes, que la concentration en carbone "libre" est également responsable à partir d'un seuil limite, d'un changement radical de comportement électrique. Le matériau isolant devient quasi-métallique vers 1373 K.

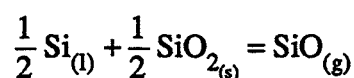
L'autre facteur influant dans la pyrolyse du précurseur organique est l'oxygène. Sa présence dans le précurseur a déjà été discutée dans le paragraphe I.1.. Le paragraphe suivant concerne l'oxydation de ce type de précurseur et de céramique en présence d'une atmosphère contenant un taux d'oxygène ou de vapeur d'eau plus ou moins élevé.

I.2.4. Oxydation

Afin d'étudier le comportement des matériaux céramiques préparés à partir de précurseurs organiques vis-à-vis de l'oxydation, il est nécessaire de faire un bref rappel sur l'oxydation du carbure et du nitrure de silicium et du silicium cristallisé.

C. Wagner, en 1958 [37], fut le premier à proposer une théorie sur l'oxydation du silicium à haute température. S.C. Singhal [38] l'a étendue en 1976 au carbure et nitrure de silicium.

La théorie postule l'existence de deux types d'oxydation : l'oxydation dite "active" occasionnant une perte de masse par la formation de monoxyde de silicium gazeux (SiO) et l'oxydation dite "passive" marquée par un gain de masse dû à la formation de silice (SiO_2). Wagner montre que l'oxydation "active" devient "passive" lorsque la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère devient supérieure à une valeur limite (notée $p_{\text{O}_2}^*$). Le calcul de cette pression partielle d'oxygène limite s'appuie sur l'égalité des flux de diffusion de l'oxygène vers la surface du solide et du monoxyde de silicium vers l'atmosphère à l'état stationnaire. D'autre part, la transition actif-passif a lieu lorsque la pression partielle de monoxyde de silicium à la surface du solide atteint la valeur d'équilibre (notée $p_{\text{SiO}_{\text{eq}}}$) relative à l'une des réactions suivantes :



ou :

$\text{Si}_3\text{N}_{4(s)} + 3\text{SiO}_{2(s)} = 6\text{SiO}_{(g)} + 2\text{N}_{2(g)}$ dans le cas de l'oxydation du nitrure de silicium [38]

ou :

$\text{SiC}_{(s)} + 2\text{SiO}_{2(s)} = 3\text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ dans le cas de l'oxydation du carbure de silicium [38]

Le calcul conduit à la relation suivante :

$$p_{\text{O}_2}^* \approx 0,4 p_{\text{SiO}_{2\text{eq}}}$$

La couche de silice (SiO_2) formée lors de l'oxydation "passive" joue le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène [39] et protège ainsi le solide de l'oxydation. La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère accélère quant à elle l'oxydation du fait d'une plus grande quantité d'oxygène (élémentaire) qui diffuse et d'une réaction chimique entre la vapeur d'eau et le dioxyde de silicium (SiO_2) [39].

Les valeurs de $p_{\text{O}_2}^*$ en fonction de la température obtenues par différents auteurs pour l'oxydation du carbure et du nitrure de silicium sont représentées sur les figures I.12a. et I.12b. respectivement.

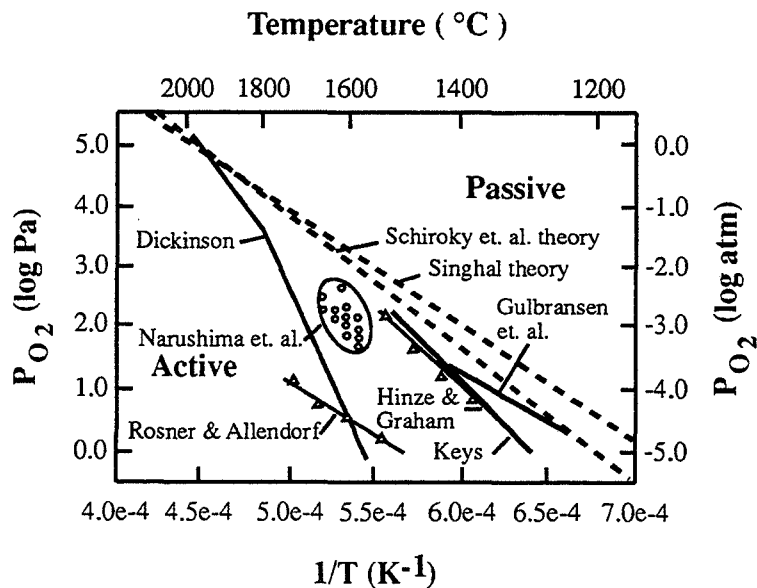


Figure I.12a. : oxydation de SiC : valeurs de $p_{\text{O}_2}^*$ en fonction de la température [40].

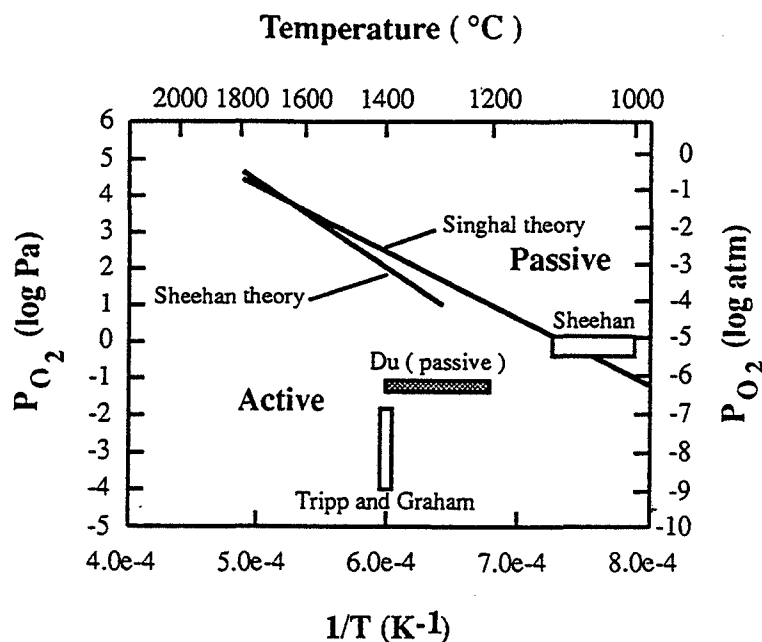


Figure I.12b. : oxydation de Si_3N_4 : valeurs de $p_{\text{O}_2}^*$ en fonction de la température [40].

Une étude expérimentale [40] réalisée dans des conditions similaires à celles auxquelles doivent résister les céramiques utilisées dans l'aérospatiale (faible pression totale, balayage d'air sec) confirme ces résultats. Toutefois, elle met en évidence l'influence du débit gazeux sur les valeurs de $p_{\text{O}_2}^*$ dont Wagner n'avait pas tenu compte. Son augmentation repousse la transition actif-passif vers les hautes températures.

Les céramiques obtenues par pyrolyse de précurseurs organiques ont un comportement similaire au carbure et au nitrure de silicium vis-à-vis de l'oxydation.

Une étude réalisée sur des fibres "Nicalon" (mélange quasi-amorphe de SiC , SiO_2 et C comportant quelques microcristallites de $\beta\text{-SiC}$) [41] met en évidence les deux formes d'oxydation, active et passive. Toutefois, la perte de masse observée lors du traitement à 1673 K pendant 12 h sous une faible pression partielle d'oxygène n'est pas due uniquement à l'oxydation active du carbure de silicium.

En effet, le gaz dégagé est du monoxyde de carbone et le résidu présente une taille de grains de carbure de silicium plus élevée que les résidus issus des traitements sous forte pression partielle d'oxygène. Les auteurs attribuent ces phénomènes à une réaction entre le dioxyde de silicium (SiO_2) et le carbone "libre" ou "en excès" de la fibre, libérant ainsi les cristallites de carbure de silicium emprisonnés dans les "cages" de carbone polyaromatique. Il se produit donc simultanément la consommation du carbone "en excès", la cristallisation et l'oxydation active du carbure de silicium, causant la perte de la résistance mécanique.

Sous forte pression partielle d'oxygène, l'oxydation est passive, la couche de silice (SiO_2) freine le dégagement du monoxyde de carbone et conserve ainsi les propriétés mécaniques de la fibre. Toutefois, si elle devient trop épaisse, le changement de phase de la silice lors du refroidissement génère des fissures et par là-même la perte de la résistance mécanique.

L'étude réalisée sous oxygène par P. Schreck et coll. [42] sur les mêmes fibres de type "Nicalon" montre que le carbone "libre" réagit effectivement à 973 K en formant du monoxyde de carbone gazeux, en plus de l'oxydation passive du carbure de silicium en silice.

D. Bahloul et coll. [43] observent des comportements similaires avec des poudres céramiques de carboniture de silicium issues du traitement thermique d'un précurseur polysilazane sous azote à une température variant de 1473 K et 1673 K et une durée de palier de 1 h à 24 h. Un traitement sous air en programmation de température jusqu'à 1673 K montre les deux phénomènes distincts successifs : le dégagement de monoxyde de carbone résultant de l'oxydation du carbone "libre" et l'oxydation passive du matériau céramique "SiCN" avec la formation de silice. Ils montrent d'autre part que l'oxydation du carbone "libre" est plus difficile lorsque le matériau est amorphe.

Ces différentes observations mettent en évidence le rôle du carbone "libre" dans l'oxydation des céramiques conjointement à celui de la pression partielle d'oxygène. Cependant, il n'apparaît pas clairement la cause exacte de la formation du monoxyde de carbone observé : le carbone "libre" réagit-il avec SiO_2 , avec l'oxygène gazeux ou avec l'oxygène présent dans le matériau amorphe. Tout semble cependant indiquer qu'il est préférable de ne pas introduire d'oxygène lors de la conversion du précurseur en céramique afin de préserver sa résistance mécanique à haute température. Pourtant, ceci est difficilement réalisable compte tenu de l'extrême oxydabilité du précurseur en cours de transformation [4].

Ces rappels bibliographiques ont permis de faire le point sur les recherches entreprises jusqu'à présent sur la pyrolyse de précurseurs polycarbosilanes et polysilazanes. Les résultats présentés dans les chapitres suivants ont été obtenus avec un précurseur polysilazane synthétisé par la Société Rhône-Poulenc au Centre de Recherches des Carrières (Saint-Fons).

I.3. Caractéristiques du précurseur polysilazane étudié

Ce précurseur est un polymère obtenu par ammonolyse d'un mélange de méthylchlorosilanes (réaction avec l'ammoniac) suivie d'une polymérisation sous azote N50 (voir Annexe I : spécificités données par le fournisseur) jusqu'à 773 K. Il est ensuite broyé puis tamisé. Vingt-cinq pour cent des particules le composant ont une taille inférieure à 2 μm . Il se compose des deux types d'unités suivants : $\text{CH}_3\text{Si}(\text{N})_{3/3}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N})_{2/3}$. La proportion de ces deux unités est fixée lors de la synthèse. La masse moléculaire est voisine de 70 g par mole de silicium. Afin d'éviter tout vieillissement du précurseur, celui-ci est stocké à température ambiante sous azote. Le prélèvement d'échantillons est effectué sous azote peu de temps avant leur utilisation.

La figure I.13. est l'image du précurseur observé par microscopie électronique à balayage avec un grossissement 1000. Le précurseur est une poudre constituée à la fois de

grains de taille supérieure à $10\text{ }\mu\text{m}$ et de grains de l'ordre du micromètre dont la forme est très irrégulière.

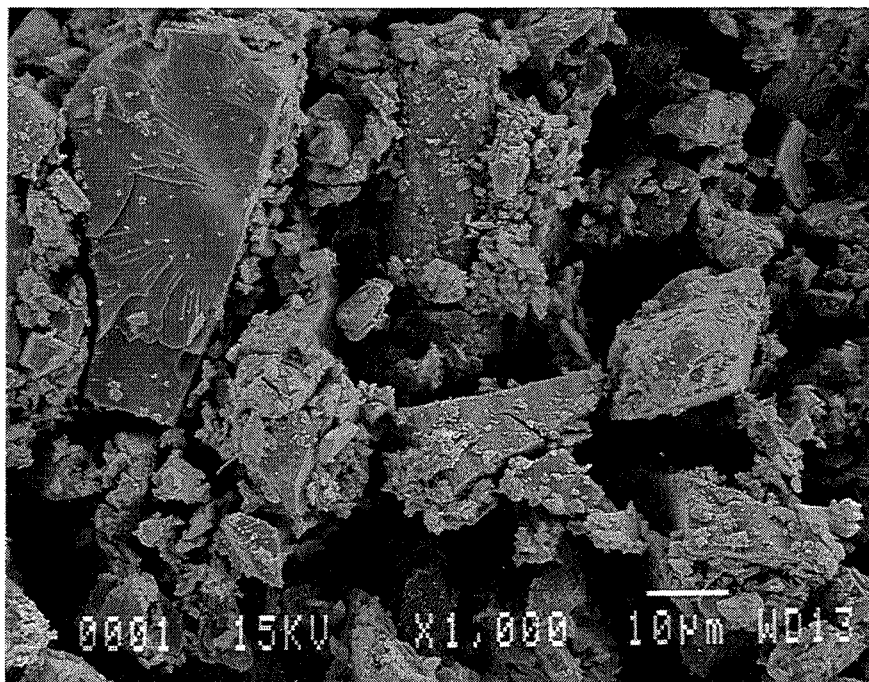


Figure I.13. : *image du précurseur obtenue par microscopie électronique à balayage (x 1000).*

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K obtenue au moyen d'un appareil de type "Sorptomatic 1800 Carlo Erba" est représenté sur la figure I.14.. Elle correspond au type I dans la classification de Brunauer et coll. [44]. La constante C calculée par la méthode B.E.T. [45] est négative ; il est donc nécessaire de choisir une autre méthode pour le calcul de la surface spécifique. La forme de l'isotherme d'adsorption résulte de l'existence de pores dans le précurseur de diamètre inférieur à 25 angströms. Une méthode adaptée aux solides microporeux est celle du diagramme t exposée en Annexe II. La surface spécifique ainsi calculée est de l'ordre de $960\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Le diagramme t est représenté sur la figure I.15. accompagné de la courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores obtenue par la méthode de Brunauer (Annexe II). La taille des pores responsables de la surface mesurée est de l'ordre de trois angströms (cette valeur indique uniquement le caractère microporeux du solide ; elle ne doit pas être considérée comme une mesure exacte de la taille des pores).

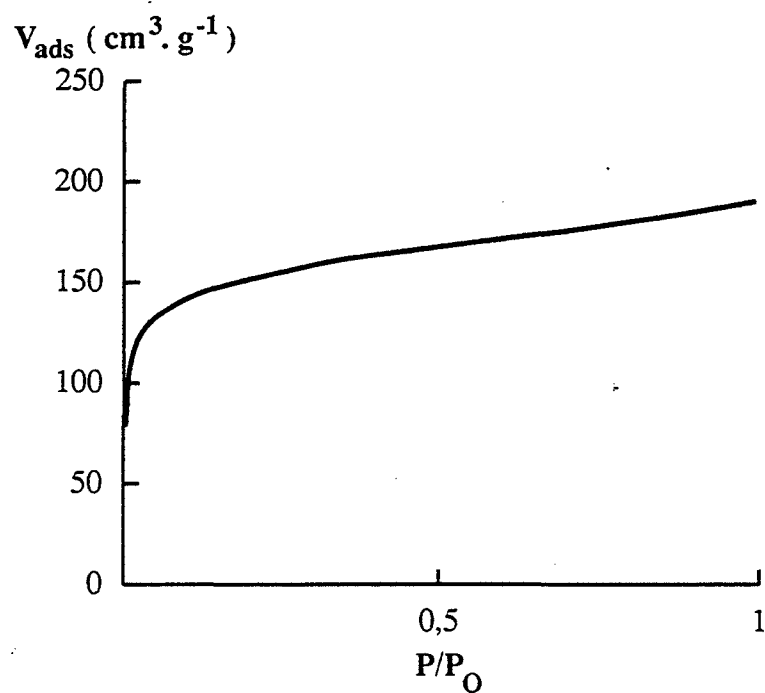


Figure I.14. : *isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du précurseur.*

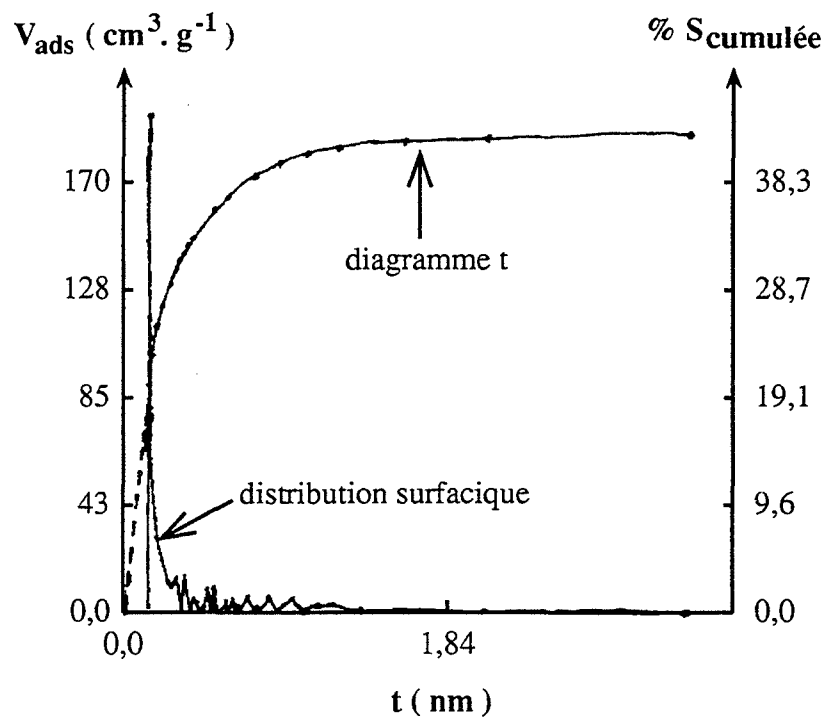


Figure I.15. : *diagramme t et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores.*

Une analyse chimique élémentaire impliquant des calcinations à haute température (3073 K), réalisée par le Service Central d'Analyse du C.N.R.S. conduit aux pourcentages massiques suivants :

- 45,3 % de silicium
- 26,5 % d'azote
- 20,7 % de carbone
- 5,9 % d'hydrogène
- 1,7 % d'oxygène

Ce résultat peut également s'exprimer sous la forme d'une composition élémentaire par mole de silicium :



I.4. Conclusion

La synthèse bibliographique présentée dans le paragraphe I.2. a mis en évidence l'influence des conditions de traitement thermique du précurseur sur la nature du matériau céramique obtenu. L'accent a été mis sur la grande réactivité de ce type de précurseur vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Très peu de travaux se sont avérés pertinents dans l'étude de la transition organique-minéral qui se produit au cours de la pyrolyse du précurseur, appelée communément "minéralisation".

La première partie de notre étude (Chapitre II) sur le précurseur polysilazane décrit dans le paragraphe I.3. a consisté à déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention du produit final désiré.

L'objectif a été ensuite de comprendre et d'explicitier les mécanismes mis en jeu lors de la "minéralisation". Ceci fait l'objet du troisième chapitre. Le dernier chapitre (Chapitre IV) est consacré à l'étude de la cristallisation du solide minéral où nous nous sommes efforcés de déceler l'incidence de l'étape de "minéralisation" sur le comportement du matériau à de plus hautes températures, et en particulier sur sa résistance à la cristallisation. Pour une utilisation possible et fiable du matériau ainsi préparé, la cristallisation devra être évitée.

L'objectif final de notre étude est de proposer des conditions de traitement thermique du précurseur qui permettent d'améliorer le procédé de fabrication de ce type de fibres céramiques.

Chapitre II. Recherche des conditions de traitement thermique du précurseur en fonction de la nature du produit final.

Ce chapitre présente les résultats préliminaires obtenus lors de pyrolyses du précurseur polysilazane en programmation de température jusqu'à 1873 K sous différentes atmosphères : vide dynamique avec une pression résiduelle d'environ 1 Pascal, balayage d'hélium de grande pureté (moins de 0,1 et 0,6 ppm respectivement d'oxygène et de vapeur d'eau).

Les calcinations ont été suivies par analyse thermogravimétrique couplée éventuellement à une analyse thermique différentielle et à une analyse des gaz émanants par spectrométrie de masse. L'appareillage complet est décrit en Annexe III.

La vitesse de montée en température est fixée à 20 K.min⁻¹.

II.1. Description des phénomènes observés au cours de la pyrolyse du précurseur

Le précurseur polysilazane se décompose sous l'effet de la température de manière similaire aux précurseurs du même type étudiés dans la littérature (cf. I.1.). Toutefois, comme il a subi un pré-traitement à 773 K, aucune transformation ne se produit à une température inférieure à celle-ci. La figure II.1. représente la courbe de perte de masse obtenue en programmation de température sous hélium jusqu'à 1873 K complétée des courbes d'évolution de l'intensité des pics relatifs aux masses $m/e = 2$ (hydrogène) et $m/e = 16$ (méthane) résultant de l'analyse des gaz émanants. Une expérience préalable d'analyse des gaz émanants a été réalisée dans laquelle un balayage de la masse $m/e = 1$ à la masse $m/e = 50$ a été effectué. Elle a montré le dégagement principal de méthane et d'hydrogène.

La courbe de perte de masse de la figure II.1. se compose de trois parties :

- une partie, dans le domaine de températures 773 K - 1073 K, dans laquelle se produit une perte de masse importante (de l'ordre de 15 %) qui s'accompagne d'un dégagement de méthane et d'hydrogène ;
- une partie, dans le domaine de températures 1073 K - 1773 K, dans laquelle aucune variation de masse n'est enregistrée mais qui s'accompagne en revanche d'un dégagement principal d'hydrogène ;
- une partie, dans le domaine de températures supérieures à 1773 K, dans laquelle débute une nouvelle perte de masse. Nous ne disposons pas de l'analyse des gaz émanants dans ce domaine de températures.

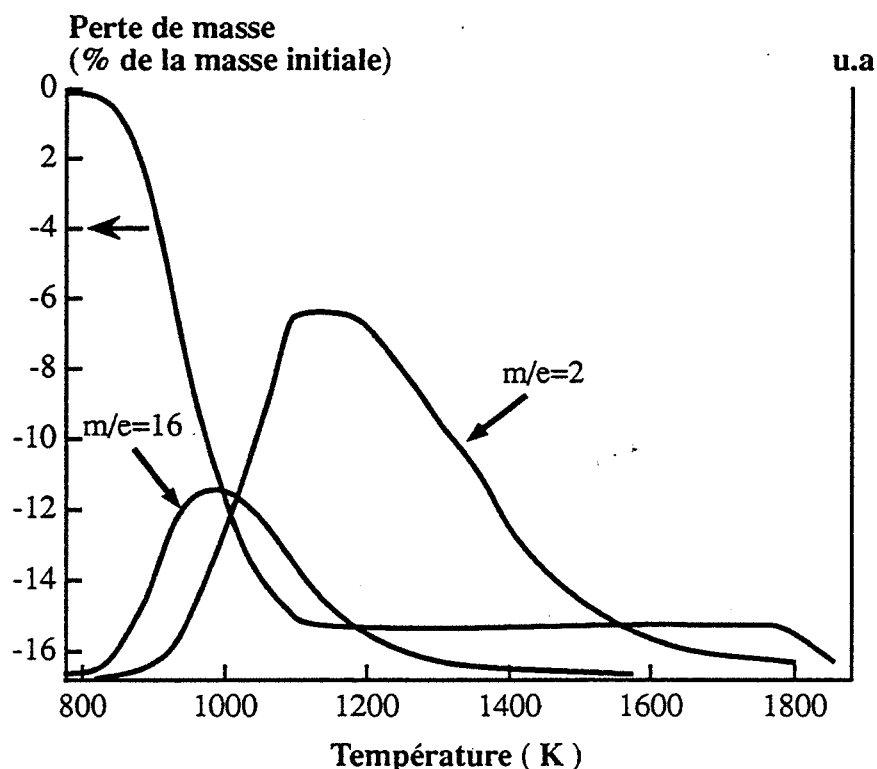


Figure II.1. : *perte de masse sous hélium et évolution de l'intensité des pics $m/e = 2$ et $m/e = 16$ en fonction de la température de programmation (20 K.min^{-1}).*

La première perte de masse observée peut être attribuée à ce que l'on nomme couramment "la minéralisation" du précurseur. Au cours de cette transformation, le polymère se décompose en produisant du méthane et de l'hydrogène. Il perd une grande partie de ses groupements organiques, sans toutefois que l'on puisse encore le qualifier de solide minéral. Les termes de "minéralisation" et de "transition organique-minéral" employés pour décrire cette transformation sont de ce fait des abus de langage. En effet, à ce stade de calcination, le solide contient encore de l'hydrogène puisque le dégagement de ce gaz persiste jusqu'à 1773 K. Dans la suite de notre travail, nous conservons toutefois l'appellation "minéralisation" pour désigner ce premier phénomène. C'est au cours de ce dégagement d'hydrogène, dans le domaine de températures 1073 K - 1773 K, que l'on observe une évolution marquée de la texture comme en témoigne les valeurs de surface spécifique mesurées par adsorption d'azote à 77 K et rassemblées dans le tableau II.1..

Traitement thermique appliqué	Valeur de la surface spécifique mesurée (méthode t, voir Annexe II) (m ² par gramme de précurseur)
Précurseur initial	960 (microporeux)
Trois heures à 823 K	1000 (microporeux)
Trois heures à 823 K puis programmation de température (10 K.min ⁻¹) jusqu'à 1113 K suivie d'un refroidissement	80 (augmentation de la taille des micropores)
Trois heures à 873 K puis programmation de température (10 K.min ⁻¹) jusqu'à 1113 K suivie d'un palier de 50 minutes à cette température	< 1 (non mesurable) (plus de microporosité)

Tableau II.1. : valeurs de surface spécifique de divers échantillons de précurseur qui ont subi différents traitements thermiques.

L'évolution de texture doit cependant débuter pendant la "minéralisation" lors de la formation des molécules de méthane et d'hydrogène. La seconde perte de masse observée à partir de 1773 K est, comme nous le verrons en détail par la suite, liée à la cristallisation du solide. Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés en programmation de température pour savoir comment réagit le précurseur soumis à différentes atmosphères.

II.2. Transformation du polysilazane sous vide dynamique

Dans le but de stabiliser la masse après la "minéralisation" (qui consiste en une perte de l'ordre de 15 % de la masse initiale d'échantillon), un palier isotherme à 1123 K est maintenu pendant une durée de soixante minutes.

II.2.1. Résultats expérimentaux

Une première expérience réalisée en programmation de température jusqu'à 1923 K suivie d'un refroidissement rapide immédiat, conduit à la courbe de perte de masse représentée sur la figure II.2..

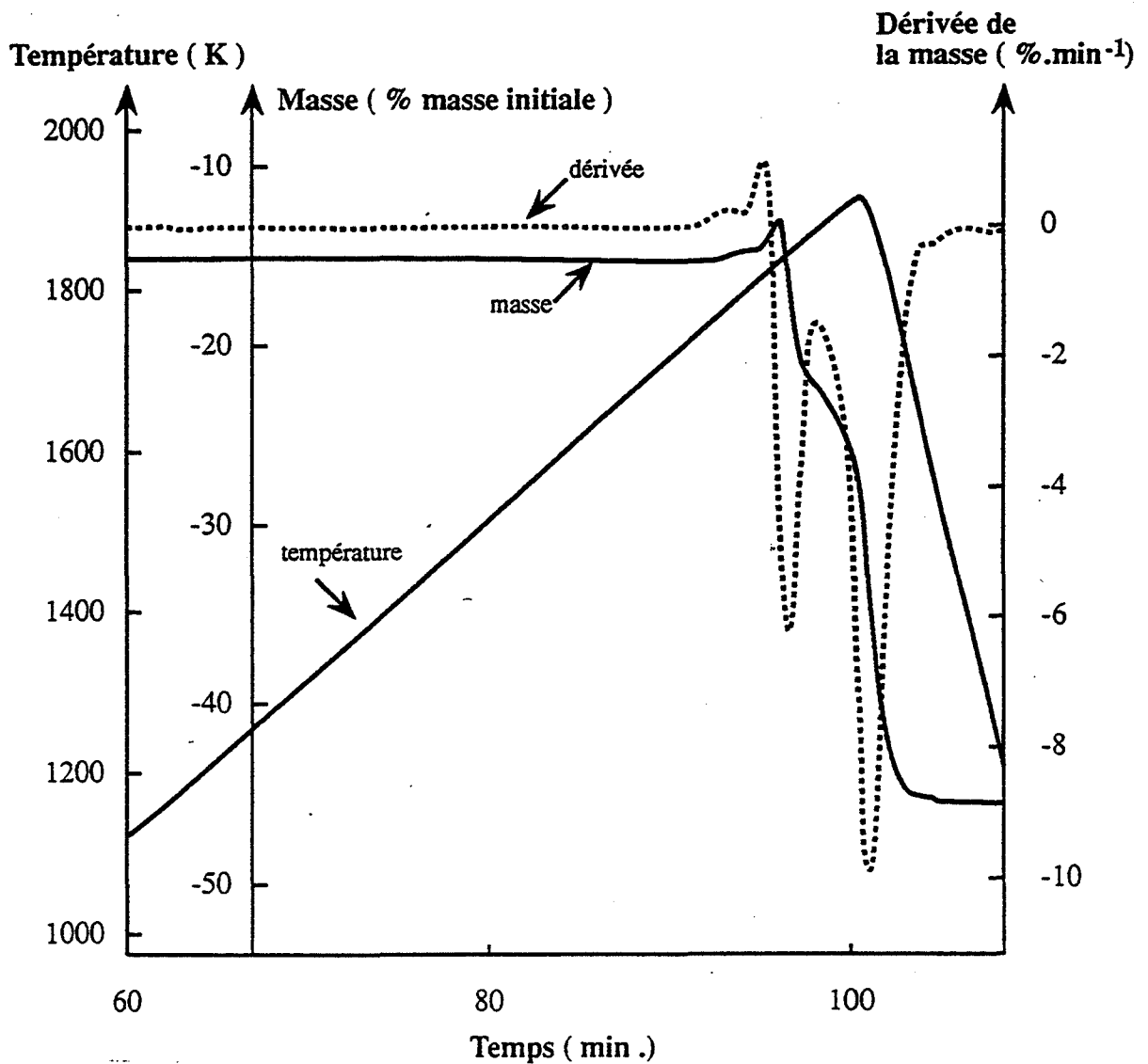


Figure II.2. : perte de masse en programmation de température et vitesse de perte de masse en fonction du temps sous vide dynamique (jusqu'à 1923 K).

Il apparaît donc que le traitement sous vide dynamique cause une seconde perte de masse à la température de 1823 K environ. Avant le refroidissement à 1923 K, l'échantillon a perdu près de 50 % de sa masse initiale. Le résidu calciné, de couleur noire, est analysé par diffraction des rayons X. L'appareil est un diffractomètre Siemens D 500 muni d'un compteur linéaire Elphyse. La raie $K\alpha$ du cuivre est utilisée. La fenêtre angulaire (2θ) balayée va de 15° à 60° . Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.3.. Les phases cristallisées observées sont identifiées par une recherche automatique dans le fichier JCPDS. La cristallisation en carbure de silicium β et en nitrure de silicium α (phase majoritaire) a eu lieu lors de ce traitement sous vide dynamique.

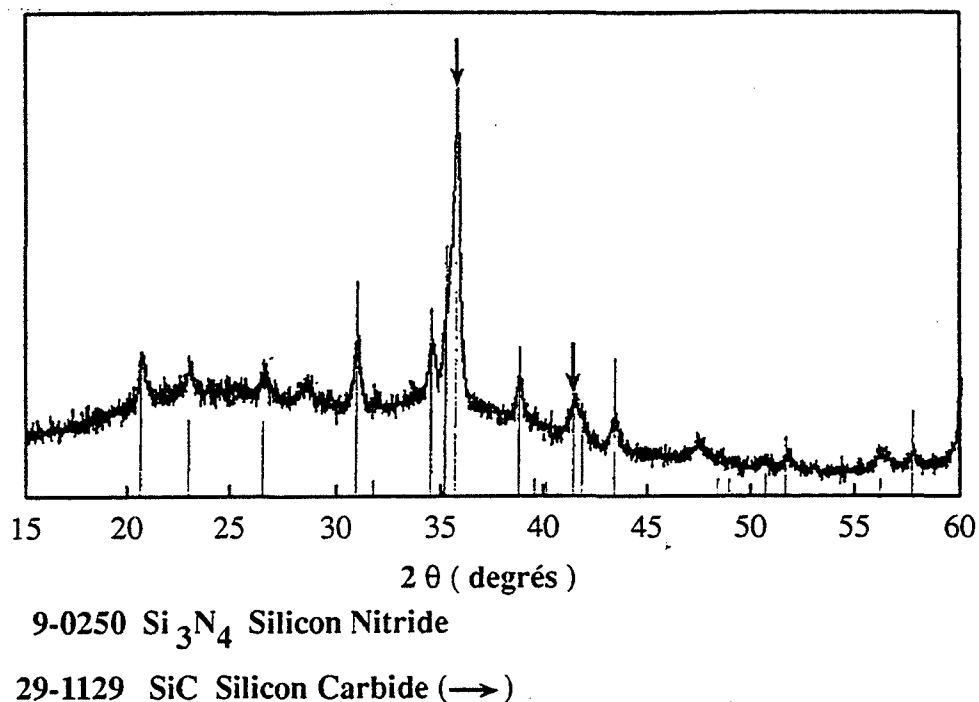


Figure II.3. : diffractogramme de rayons X de l'échantillon calciné sous vide dynamique jusqu'à 1923 K avec identification des phases cristallisées.

Une seconde expérience a été réalisée dans les mêmes conditions que la précédente. Un palier isotherme, à 1698 K, maintenu pendant dix-sept heures conduit à la disparition totale de l'échantillon. La courbe de perte de masse en fonction du temps en palier à 1698 K est représentée sur la figure II.4..

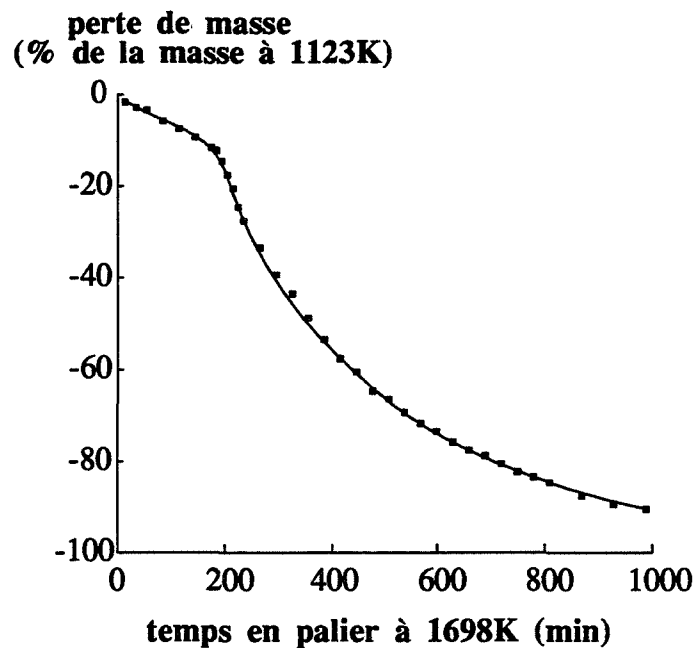


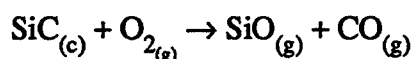
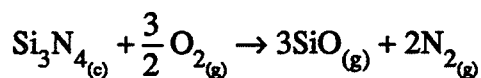
Figure II.4. : perte de masse en fonction du temps à 1698K sous vide dynamique.

II.2.2. Interprétation des résultats

L'allure de la courbe dérivée de la perte de masse dans la première expérience, tracée sur la figure II.2., indique l'existence de deux phénomènes successifs. Le résidu à 1923 K est cristallisé alors qu'à 1123 K, il ne l'est toujours pas. Cette perte de masse devient totale sous vide dynamique si un palier isotherme est maintenu comme dans la seconde expérience.

Ces résultats observés après la première transformation du précurseur organique en un solide quasi-minéral peuvent être interprétés de la manière suivante :

- le solide minéral cristallise en carbure et nitrure de silicium,
- le carbure et le nitrure de silicium cristallisés formés sont oxydés. L'oxydation est active en raison de la consommation du solide, conformément à la théorie de Wagner exposée dans le paragraphe I.2.4.. Les réactions d'oxydation s'écrivent :



On peut vérifier que l'on se trouve effectivement dans le cas d'une oxydation active par comparaison de la valeur approchée de la pression partielle d'oxygène résiduelle avec la valeur critique trouvée par Rosner et Allendorf, dont il est fait mention dans la référence [40] (cf. figure I.12a.) dans le cas d'une fibre de carbure de silicium. Leurs travaux, pour déterminer la température de transition entre oxydation active et passive, correspondent à des conditions expérimentales (pression totale et débit du gaz de balayage) voisines de celles fixées dans nos expériences. Du fait d'une pression totale résiduelle de 1 Pascal, la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse est de l'ordre de 0,2 Pascal. La pression partielle d'oxygène critique à 1873 K en-dessous de laquelle l'oxydation est active est égale à 3,2 Pascal. D'autre part, le fait de réaliser l'expérience sous vide dynamique maintient la pression partielle de monoxyde de silicium à la surface du solide très faible. Or, comme il est précisé dans le paragraphe I.2.4., l'oxydation est active tant que cette pression partielle de monoxyde de silicium reste inférieure à sa pression d'équilibre. Les conditions de vide dynamique sont donc certainement la cause majeure de l'oxydation active observée.

II.3. Transformation du polysilazane sous balayage d'hélium

La première expérience a consisté à réaliser un balayage d'hélium au cours de la calcination contenant des quantités d'oxygène et de vapeur d'eau aussi faibles que possible.

Une deuxième expérience montre l'effet d'une quantité plus importante, mais toujours faible, de ces deux gaz.

II.3.1. Balayage d'hélium de grande pureté

L'hélium utilisé (de type "N6O") pour cette calcination a des teneurs en oxygène et vapeur d'eau de l'ordre respectivement de 0,1 et 0,6 ppm selon les spécificités garanties par le fournisseur (Annexe I). Pour abaisser les pressions partielles de ces deux gaz dans l'atmosphère de calcination, deux purges à l'hélium et un dégazage de soixante minutes à 673 K sous vide ont été effectués. L'expérience a été suivie par couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse jusqu'à 1873 K. Les courbes d'évolution de la perte de masse et de l'intensité des spectres de masse en fonction de la température sont celles déjà représentées sur la figure II.1.. L'analyse des gaz émanants ne concerne que la première perte de masse relative à la "minéralisation" du précurseur entre 773 K et 1073 K. Seuls les signaux relatifs aux masses $m/e = 2$ (pic principal de l'hydrogène) et $m/e = 16$ (pic principal du méthane) sont reportés sur la figure. Le dégagement de méthane débute vers 773 K alors que celui de l'hydrogène est observé à une température légèrement supérieure. Ce dernier reste faible jusqu'au maximum d'intensité du méthane situé vers 973 K ; il atteint ensuite son maximum vers 1123 K. La production d'hydrogène persiste jusqu'à environ 1773 K tandis que celle du méthane est quasiment terminée à 1273 K. Il faut signaler également que la perte de masse enregistrée entre 773 K et 1073 K rend compte essentiellement du dégagement de méthane. La faible masse molaire de l'hydrogène rend sa contribution dans la perte de masse négligeable.

A partir de 1073 K et jusqu'à 1773 K, aucune variation de masse n'est détectée. Vers 1773 K, une nouvelle perte de masse débute ; seul le début est visible sur la figure II.1.. Une étude complémentaire de ce deuxième phénomène a été réalisée en isotherme à 1873 K, également par couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse. Elle est présentée en détail dans le chapitre IV. Elle correspond en fait à la cristallisation du solide (sans oxydation contrairement à l'expérience menée sous vide dynamique, cf. II.1.).

Une nouvelle expérience a été entreprise consistant maintenant à ne pas éliminer complètement l'oxygène et la vapeur d'eau dans le gaz de balayage.

II.3.2. Balayage d'hélium de plus forte teneur en oxygène et vapeur d'eau

Le balayage d'hélium utilisé pour la calcination en programmation de température jusqu'à la température de 1923 K est établi après seulement quinze minutes de dégazage sous vide dynamique à température ambiante (pression résiduelle de l'ordre de 1 Pascal). L'expérience a été suivie par couplage thermogravimétrie-analyse thermique différentielle.

Les courbes de la perte de masse, de sa dérivée et de la variation de température au sein de l'échantillon en fonction de la température de calcination sont représentées sur la figure II.5..

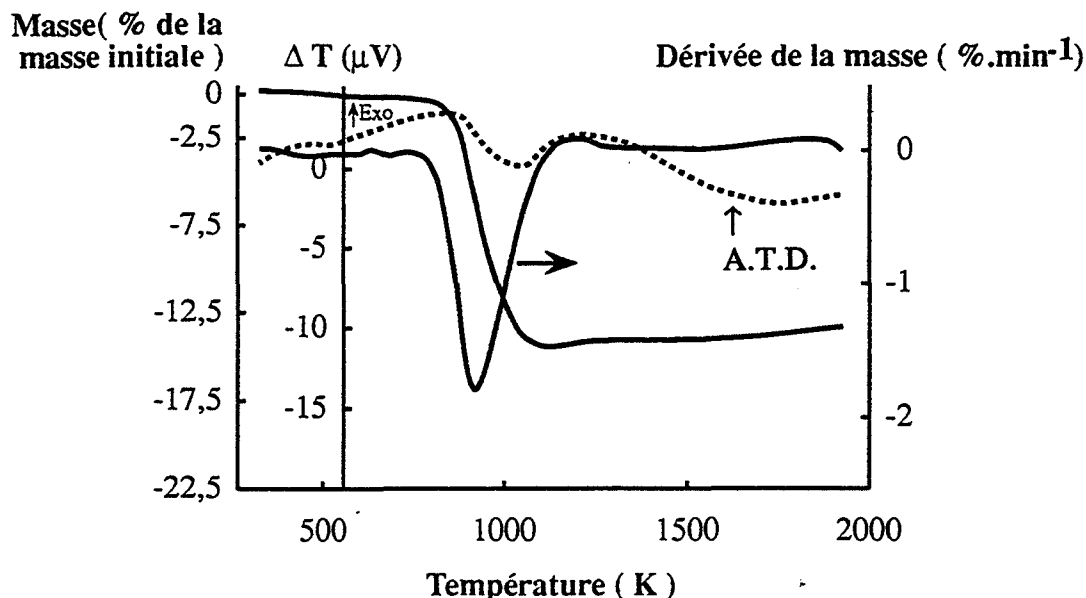


Figure II.5 : *perte de masse et analyse thermique différentielle sous hélium (...) en fonction de la température de programmation (20 K.min⁻¹).*

La première perte de masse, d'environ 14,5 %, attribuée à la "minéralisation" du précurseur est toujours observée entre 773 K et 1073 K. L'analyse thermique différentielle montre que la transformation est endothermique. A une température supérieure à 1073 K et jusqu'à 1923 K, un gain de masse est enregistré, de l'ordre de 1,5 % de la masse de l'échantillon après la première perte de masse. Ce phénomène s'accompagne d'un signal d'analyse thermique différentielle dans le sens endothermique. Ce signal est corrigé de la dérive habituelle de la ligne de base due à l'appareillage. L'analyse par diffraction des rayons X du résidu noir recueilli à 1923 K fournit le spectre représenté sur la figure II.6.. Celui-ci est caractéristique d'un solide amorphe.

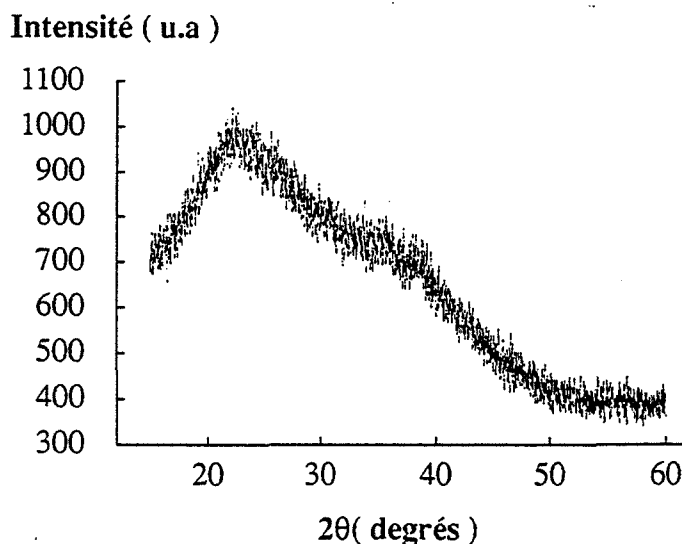


Figure II.6 : *diffractogramme de rayons X de l'échantillon calciné sous hélium jusqu'à 1923 K (cf. figure II.5.).*

Une analyse complémentaire de ce résidu a été réalisée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Le spectromètre est du type "FTS 40 Bio-Rad". La mesure est effectuée en absorbance sur une pastille contenant l'échantillon dilué dans du bromure de potassium (KBr) à raison de 1 % en masse. La figure II.7. représente le spectre obtenu (spectre 2) comparé à celui du résidu calciné sous vide dynamique jusqu'à 1923 K (spectre 1). Les fréquences d'absorption relatives aux différentes liaisons susceptibles d'intervenir dans ces produits sont tabulées dans l'Annexe IV. Les bandes d'absorption observées sur le spectre 1 pour l'échantillon calciné jusqu'à 1923 K sous vide dynamique, aux fréquences 480 et 920 cm^{-1} correspondent à la liaison silicium-azote dans le nitrure de silicium (phase cristallisée majoritaire dans le résidu). Celles observées sur le spectre 2 pour l'échantillon calciné sous hélium aux fréquences 460, 800 et 1100 cm^{-1} correspondent à la liaison silicium-oxygène dans le dioxyde de silicium (SiO_2). Ce résultat révèle donc la présence dans le résidu de la calcination sous hélium d'environnements de certains atomes de silicium, du même type que ceux existant dans la silice sans toutefois prouver la formation d'une phase SiO_2 (cristallisée ou amorphe) dans le solide.

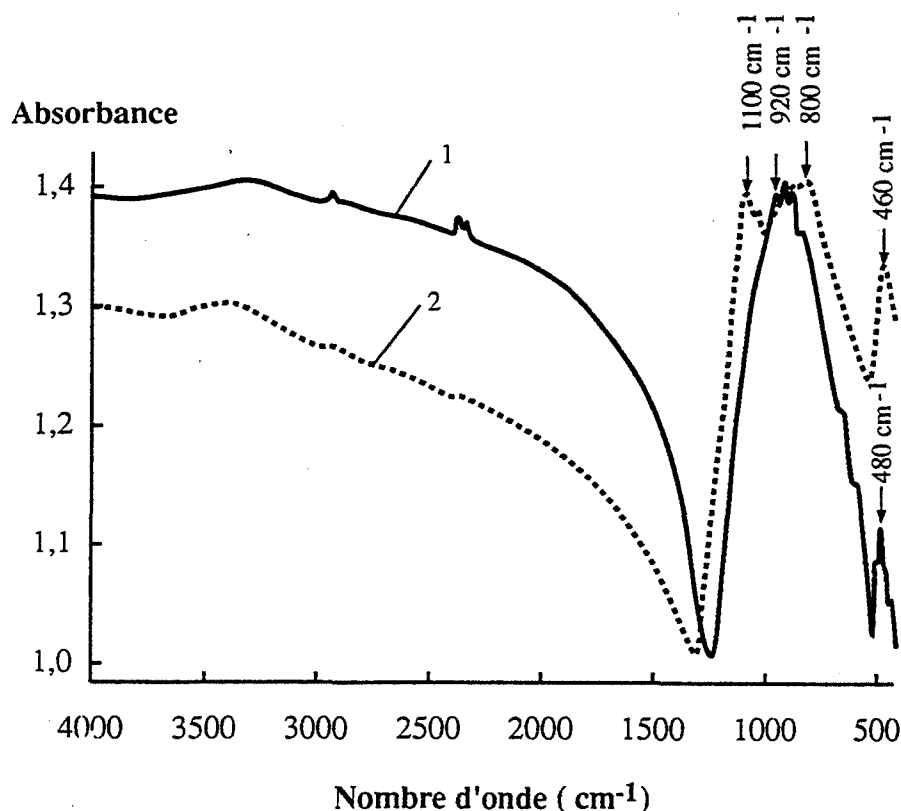


Figure II.7. : *spectre d'absorption infra-rouge des résidus de calcination jusqu'à 1923 K sous vide dynamique (spectre 1) et sous hélium (spectre 2).*

II.3.3. Interprétation des résultats

Le gain de masse observé dans la seconde expérience à partir de 1073 K et la présence de liaisons silicium-oxygène du même type que celles présentes dans SiO_2 peuvent être

expliqués par une oxydation du solide par l'oxygène et la vapeur d'eau résiduels. On est dans le cas d'une oxydation passive avec formation de silice. Une telle oxydation ne s'est pas produite dans la première expérience en raison d'un taux plus faible d'oxygène et de vapeur d'eau dans le gaz de balayage.

Le calcul de la pression partielle d'oxygène dans le gaz de balayage de la seconde expérience (correspondant à une teneur d'environ 3 ppm) conduit à une valeur voisine de 0,3 Pascal. Cette valeur est proche de celle trouvée dans l'étude sous vide dynamique. Toutefois, la teneur de 3 ppm n'est pas garantie dans l'hélium utilisé. La différence essentielle entre les deux expériences est que la pression partielle de monoxyde de silicium à la surface du solide dans l'expérience sous balayage d'hélium n'est pas maintenue faible comme c'est le cas dans l'expérience sous vide dynamique.

Il faut souligner d'autre part, que la vapeur d'eau joue un rôle aussi important sinon plus que l'oxygène dans l'oxydation. Le seuil défini par Wagner [37] pour le passage d'une oxydation active à une oxydation passive ne tient compte que de la pression partielle d'oxygène. Dans nos expériences sous vide dynamique et sous hélium, la pression partielle de vapeur d'eau n'est pas connue ; la différence de comportement observée peut provenir d'une différence de cette teneur.

II.4. Conclusion

Ces expériences menées en programmation de température dans différentes conditions mettent clairement en évidence la grande affinité de ce type de solide vis-à-vis de l'oxygène et probablement de la vapeur d'eau. Elles montrent de ce fait l'impact des traces de ces deux gaz sur la nature du solide minéral obtenu à 1873 K.

Ainsi, pour s'affranchir de l'oxydation -qui ne constitue pas l'objet de cette étude-, et observer la cristallisation du solide, il est nécessaire d'adopter des protocoles expérimentaux stricts.

Cette étude préliminaire a fait apparaître l'existence de trois phénomènes dans la conversion du précurseur polysilazane. Le premier, dans un domaine de températures comprises entre 773 K et 1073 K consiste en la "minéralisation" du précurseur. Le chapitre suivant est consacré à l'étude approfondie de cette première transformation, par analyse thermogravimétrique en isotherme sous une atmosphère contrôlée d'hydrogène et de méthane. L'étude cinétique de la transformation d'un solide dans le but d'en déterminer un mécanisme réactionnel requiert la mesure des variations de masse isothermes en contrôlant les pressions partielles des gaz qui se dégagent au cours de la réaction.

Le second phénomène est une évolution de la texture du solide qui ne s'accompagne d'aucune perte de masse mais d'un dégagement d'hydrogène. Elle consiste en une densification du solide observée dans le domaine de températures 1073 K - 1773 K. L'étude de la "minéralisation" présentée dans le chapitre suivant a été menée dans le souci d'éviter cette évolution texturale par le choix d'une température de calcination pas trop élevée et d'une durée

pas trop longue puisque la surface spécifique reste inchangée après trois heures de calcination à 823 K (cf. Tableau II.1.).

Le troisième phénomène mis en évidence est la cristallisation du solide minéral. Elle sera étudiée dans le chapitre IV après la "minéralisation" car elle dépend étroitement de la manière dont a été conduite cette première étape.

Chapitre III. Etude de la "minéralisation" du précurseur.

L'étude a été réalisée en isotherme à 823 K sous une atmosphère statique d'hydrogène et de méthane. La thermobalance utilisée et le protocole expérimental suivi sont détaillés en Annexe V. Les expériences effectuées ont consisté à suivre la perte de masse en palier à 823 K sous des pressions partielles d'hydrogène et de méthane variables. Les résidus ont fait l'objet de diverses analyses.

L'interprétation des résultats expérimentaux a été réalisée suivant deux types de modélisation : d'abord une modélisation thermodynamique qui a pour but d'interpréter quantitativement les paliers de perte de masse atteints, ensuite une modélisation cinétique destinée à l'étude du mécanisme réactionnel de la transformation.

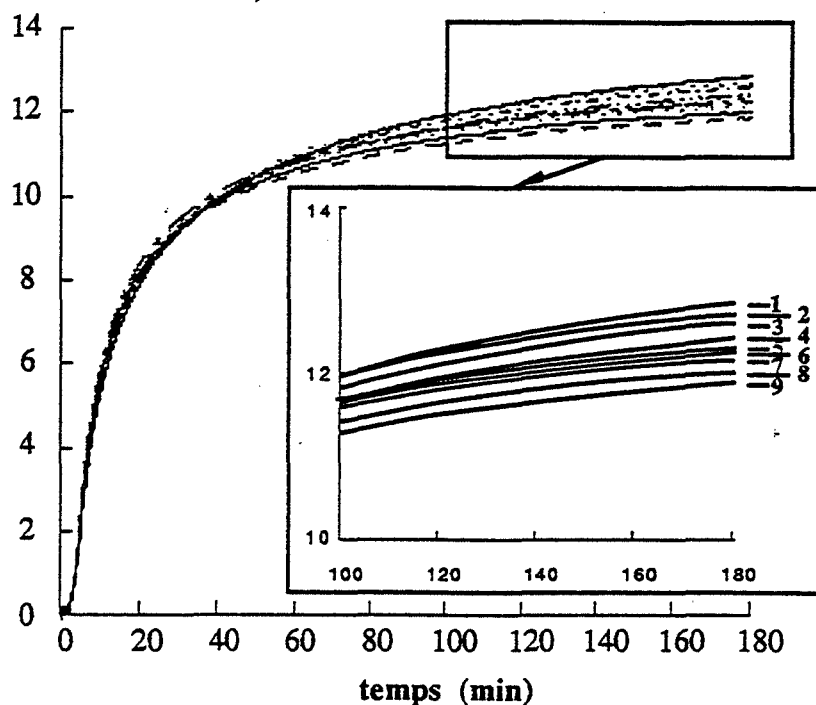
Malgré les conditions expérimentales respectées, un gain de masse très faible attribué à une oxydation est observé pour des échantillons calcinés pendant plus de huit heures. La durée de la calcination a donc été limitée à trois heures, ce qui permettra de négliger le phénomène d'oxydation. En outre, à ce stade de la calcination, la perte de masse est quasiment terminée.

III.1. Résultats expérimentaux

III.1.1. Influence de la pression partielle de méthane

Une première série d'expériences a consisté à maintenir la pression partielle d'hydrogène (p_{H_2}) à une valeur constante égale à 0,67 kPa et à mesurer les pertes de masse en fonction du temps pour des pressions partielles de méthane (p_{CH_4}) comprises entre 0,11 kPa et 14,67 kPa. La courbe de perte de masse (exprimée en pourcentage de la masse initiale) en fonction du temps est différente d'une expérience à l'autre, ainsi que le montre le réseau de courbes représenté sur la figure III.1.. Il apparaît une influence de la pression partielle de méthane sur la perte de masse. En fin de calcination à 823 K, le solide ne perd quasiment plus de masse ; la perte de masse totale mesurée après 180 minutes de calcination est d'autant plus faible que la pression partielle de méthane fixée est élevée. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.1..

perte de masse
(% de la masse initiale)



- 1: $p_{CH_4}=0.11$ kPa
- 2: $p_{CH_4}=0.67$ kPa
- 3: $p_{CH_4}=2.00$ kPa
- 4: $p_{CH_4}=4.00$ kPa
- 5: $p_{CH_4}=6.67$ kPa
- 6: $p_{CH_4}=8.00$ kPa
- 7: $p_{CH_4}=9.33$ kPa
- 8: $p_{CH_4}=12.00$ kPa
- 9: $p_{CH_4}=14.67$ kPa

Figure III.1. : courbes de pertes de masse en fonction du temps à 823K (pour $p_{H_2} = 0,67$ kPa et différentes valeurs de p_{CH_4}).

p_{CH_4} (kPa)	Δm (180 min) (%)
0,11	12,86
0,67	12,70
2,00	12,60
4,00	12,45
6,67	12,32
8,00	12,28
9,33	12,19
12,00	12,01
14,67	11,88

Tableau III.1. : pertes de masse enregistrées après 180 minutes de calcination à 823 K pour différentes valeurs de la pression partielle de méthane ($p_{H_2} = 0,67$ kPa).

III.1.2. Influence de la pression partielle d'hydrogène

Une deuxième série d'expériences a été réalisée dans laquelle la pression partielle de méthane est fixée à 0,67 kPa et la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,18 kPa et 12,00 kPa. Le réseau de courbes obtenu est représenté sur la figure III.2..

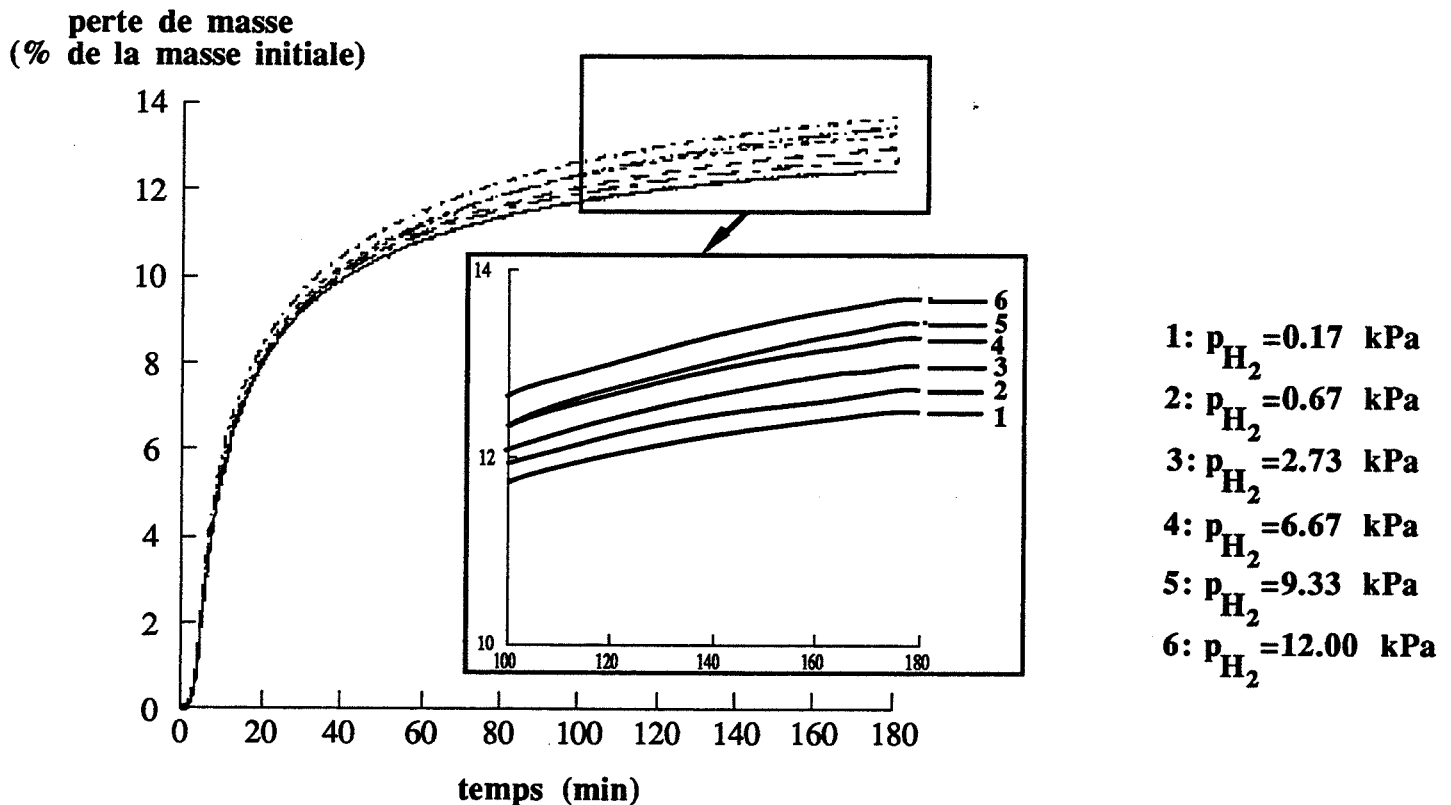


Figure III.2. : courbes de perte de masse en fonction du temps à 823K (pour différentes valeurs de p_{H_2} et $p_{CH_4} = 0,67$ kPa).

Comme précédemment, les courbes de perte de masse sont différentes suivant la pression partielle d'hydrogène fixée. En fin de calcination à 823 K, la perte de masse est pratiquement terminée, l'influence de la pression partielle d'hydrogène est toujours observée : la perte de masse totale après 180 minutes de calcination est d'autant plus élevée que la pression partielle est élevée. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.2..

p_{H_2} (kPa)	Δm (180 min) (%)
0,17	12,47
0,67	12,70
2,73	12,99
6,67	13,30
9,33	13,45
12,00	13,68

Tableau III.2. : pertes de masse enregistrées après 180 minutes de calcination à 823 K pour différentes valeurs de la pression partielle d'hydrogène ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa).

Ce résultat concernant l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur le comportement du précurseur en cours de transformation est contradictoire avec la conclusion de H. Han et coll. [7] à ce propos à la suite d'une expérience réalisée sur un précurseur du même type sous une atmosphère composée de 95 % d'azote et de 5 % d'hydrogène (cf. I.2., Tableau I.1.). Par comparaison avec la très forte influence de l'ammoniac sur les précurseurs polysilazanes (perte de la totalité du carbone, cf. I.2.), la différence de comportement du polysilazane entre une calcination sous azote et hydrogène et une calcination sous azote pur est, d'après eux, non significative.

En conclusion, les résidus de calcination sous pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées ont une composition variable, fonction de ces pressions partielles. Il a été vérifié, par des expériences de plus longue durée, que des paliers différents de perte de masse sont effectivement atteints à 823 K.

La perte de masse à 823 K étant liée aux dégagements de méthane et d'hydrogène, les résidus de ces calcinations doivent donc être plus ou moins riches en carbone. L'analyse élémentaire nous permet de le vérifier.

III.1.3. Teneur en carbone des résidus de calcination à 823 K

Des dosages de carbone ont été réalisés uniquement sur des résidus calcinés pendant 180 minutes sous une pression partielle d'hydrogène variable et une pression partielle de méthane constante égale à 0,67 kPa. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III.3..

p_{H_2} (kPa)	% massique de carbone
0,17	9,23
6,67	8,70
15,40	8,09

Tableau III.3. : pourcentages massiques de carbone dans les résidus de calcination à 823 K pendant 180 minutes sous différentes pressions partielles d'hydrogène ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) obtenus par analyse élémentaire.

Ces dosages révèlent donc que la teneur en carbone dans le résidu est d'autant plus faible que la pression d'hydrogène fixée pendant la calcination est élevée. Toutefois, il faut vérifier la cohérence entre les résultats d'analyse élémentaire et les résultats d'analyse thermogravimétrique.

Les gaz produits par la "minéralisation" du polysilazane sont principalement du méthane et de l'hydrogène. Du fait de la coïncidence des maxima de vitesse de perte de masse et du départ de méthane (cf. figure II.1.), on peut considérer en première approximation que la masse perdue correspond à la quantité de méthane produit. De ce fait, il est possible de calculer à partir des valeurs de pertes de masse les teneurs en carbone des résidus à 823 K, connaissant la teneur dans le précurseur (20,7 % massique). On peut ainsi les comparer aux résultats des analyses élémentaires. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.4..

p_{H_2} (kPa)	perte de masse (%) à 823 K	% massique de carbone calculé dans le résidu	% massique de carbone (analyse) dans le résidu
0,17	12,5	12,94	9,23
6,67	13,3	12,36	8,70
15,40	13,7	12,07	8,09

Tableau III.4. : pertes de masse à 823 K, teneurs en carbone (% massique) calculées et analysées des résidus calcinés sous différentes pressions partielles d'hydrogène ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa).

Les pourcentages calculés par cette méthode sont nettement plus élevés que ceux donnés par l'analyse. Par ailleurs, le calcul a négligé la part d'hydrogène dans la perte de masse, les quantités de carbone perdues ont donc été estimées par excès, et les teneurs en carbone des résidus par défaut. Ceci signifie donc que les teneurs en carbone réelles dans les résidus devraient être supérieures aux valeurs reportées dans la troisième colonne du tableau III.4.. L'écart avec les valeurs de l'analyse est donc, sans approximation, encore plus grand que celui issu des valeurs du tableau. Toutefois les différences entre les trois teneurs en carbone trouvées pour les trois pressions partielles d'hydrogène sont du même ordre de grandeur pour les valeurs calculées et les valeurs issues de l'analyse.

Une explication possible de cet écart est une reprise de masse des résidus entre la fin de l'expérience de calcination et l'analyse chimique. En effet, les valeurs en pourcentage des teneurs en carbone sont calculées par rapport à la masse présumée du solide en fin de calcination, c'est-à-dire la masse initiale de précurseur réduite de la perte de masse.

Cette hypothèse est acceptable car d'autres analyses élémentaires de résidus de pyrolyse à 823 K analogues révèlent des teneurs en oxygène très variables de l'ordre de 10 à 25 % massique (plus élevées dans les échantillons calcinés sous forte pression partielle d'hydrogène). Ces valeurs sont très supérieures à la teneur initiale en oxygène du précurseur estimée à 1,7 % par le même type d'analyse.

Le protocole expérimental utilisé nous permet d'écarter l'hypothèse d'une oxydation du solide pendant les trois premières heures de la calcination. Ainsi, celle-ci se produit probablement lors de la remise à l'air des échantillons encore chauds à la fin de la calcination et occasionne une prise de masse immédiate.

Des essais ont été tentés consistant à refroidir les échantillons après 180 minutes à 823 K, sous vide dynamique (pression résiduelle de l'ordre de 10^{-2} Pa) jusqu'à la température ambiante. La teneur en oxygène des résidus est plus faible (de l'ordre de 10 à 15 % massique, plus élevée dans les échantillons calcinés sous forte pression partielle d'hydrogène), mais encore supérieure à la teneur initiale.

En conclusion, l'analyse élémentaire permet uniquement de déceler des différences de teneurs en carbone dans les résidus ; elle n'en fournit pas les valeurs réelles en fin de perte de masse.

III.1.4. Couleur des résidus de calcination à 823 K

Les résidus de calcination à 823 K sous pression partielle de méthane constante (0,67 kPa) et pression partielle d'hydrogène variable ne sont pas de même couleur comme le montrent les photos des figures III.3a. et III.3b.. Ceux calcinés sous forte pression partielle d'hydrogène (figure III.3a.) sont jaune très pâle (quasiment blanc) alors que ceux calcinés sous faible pression partielle d'hydrogène (figure III.3b.) sont jaune plus foncé. Les résidus obtenus pour des pressions partielles comprises entre ces deux limites ont des couleurs intermédiaires.

Une analyse par spectroscopie U.V. des deux échantillons calcinés respectivement sous 0,67 et 6,7 kPa d'hydrogène conduit aux spectres de la figure III.4.. Les deux spectres se distinguent l'un de l'autre par une absorption d'intensité différente : le résidu de la calcination sous 0,67 kPa possède une quantité plus importante de cette espèce absorbante que le résidu de la calcination sous 6,7 kPa d'hydrogène. Ce résultat permet d'expliquer les différences de couleur observées. L'espèce absorbante dans l'ultraviolet, d'autant plus présente dans le résidu que la pression partielle d'hydrogène fixée est faible est attribuée à des doubles liaisons carbone-carbone conjuguées qui se forment au cours de la calcination à 823 K.

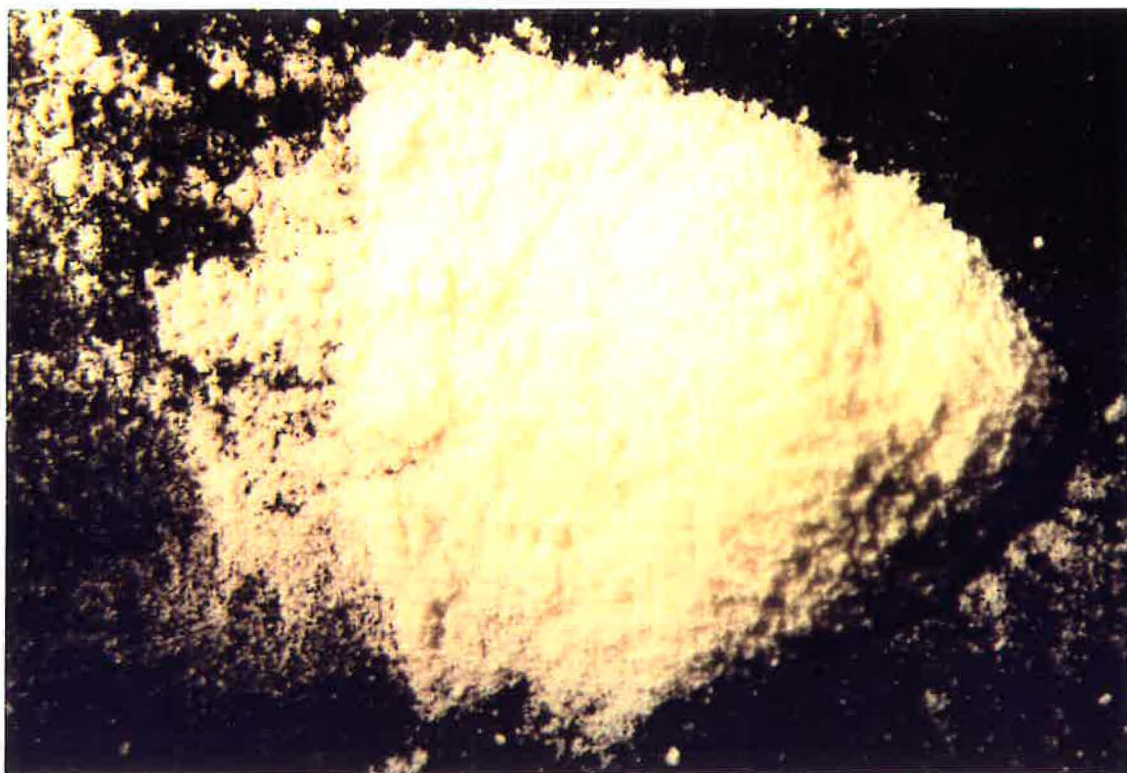


Figure III.3a. : image d'un résidu de calcination à 823K ($p_{CH_4}=0,67$ kPa et $p_{H_2}=12,00$ kPa)



Figure III.3b. : image d'un résidu de calcination à 823K ($p_{CH_4}=0,67$ kPa et $p_{H_2}=0,17$ kPa)

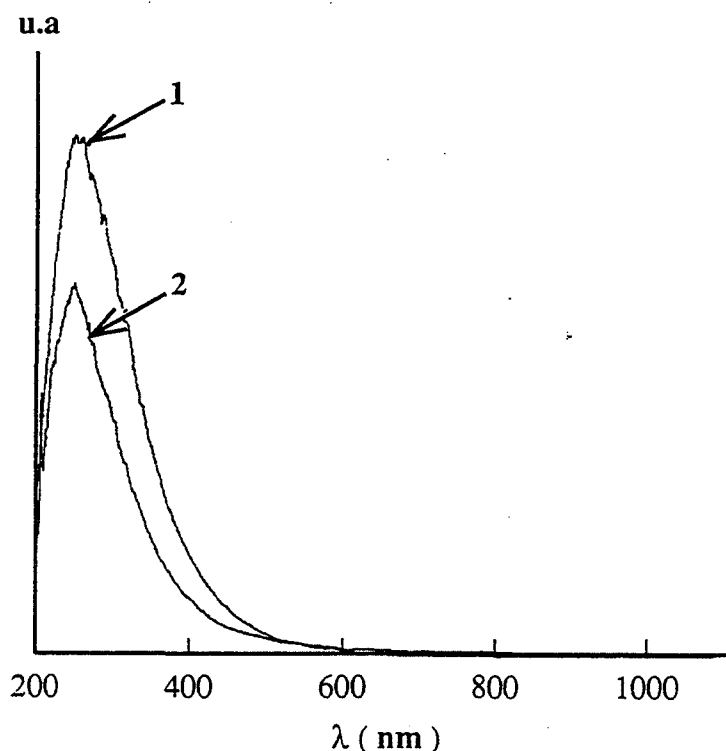


Figure III.4. : *spectres d'absorption U.V. de deux échantillons calcinés à 823 K sous respectivement 0,67 kPa de H_2 et 0,67 kPa de CH_4 (spectre 1) et 6,67 kPa de H_2 et 0,67 kPa de CH_4 (spectre 2).*

III.1.5. Etude de la texture

Cette étude porte sur l'évolution de la texture du précurseur au cours de sa calcination à 823 K sous atmosphère d'hydrogène et de méthane.

Des calculs de surface spécifique et de distribution surfacique en fonction de la taille des pores ont pu être effectués sur la base des résultats obtenus par adsorption d'azote à 77 K. Les méthodes de calcul sont celles précédemment utilisées pour le précurseur, exposées dans l'Annexe II.

Les résidus analysés proviennent de calcinations à 823 K sous des pressions partielles de méthane égale à 0,67 kPa et d'hydrogène variable, de durée maximale 180 minutes. Les conditions de traitement à 823 K sont rassemblées dans le tableau III.5. avec les valeurs de la perte de masse enregistrée à 823 K et les valeurs de la surface spécifique des résidus calculées pour un gramme de précurseur. Les numéros de figure indiqués renvoient aux courbes de diagramme t et de distribution surfacique relatives à chaque résidu analysé.

Traitement à 823 K				Surface spécifique (par gramme de précurseur)	Numéro de figure
PH ₂ (kPa)	PCH ₄ (kPa)	durée	Perte de masse (% de la masse initiale de précurseur)		
0,67	0,67	11 minutes	5,2	1008	III.5.
0,67	0,67	180 minutes	13	999	III.6.
6,7	0,67	180 minutes	13,5	861	III.7.
13,3	0,67	480 minutes	-	480	-

Tableau III.5. : valeurs des surfaces spécifiques et des pertes de masse relatives à des échantillons soumis à un traitement thermique à 823 K, de durée variable et à une atmosphère de calcination de composition variable en hydrogène.

Le précurseur non traité présente une surface spécifique de 960 m².g⁻¹. Les valeurs de surface spécifique du précurseur traité à 823 K sous hydrogène et méthane sont proches de cette valeur tant au début qu'à la fin de la calcination.

L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène a peu d'effet également sur la surface spécifique après 180 minutes de calcination. Toutefois, l'analyse d'un résidu de calcination à 823 K pendant 8 heures sous 13,3 kPa d'hydrogène et 0,67 kPa de méthane révèle une surface spécifique de l'ordre de 480 m² par gramme de précurseur. Ce résultat montre une diminution de la surface spécifique du précurseur au cours d'un traitement à 823 K due à une durée prolongée et (ou) à une pression partielle d'hydrogène élevée.

Les courbes de distribution surfacique tracées sur les figures III.5., III.6. et III.7. mettent en évidence d'autre part que les résidus des différentes calcinations dont les conditions sont précisées dans le tableau III.5. se composent tous d'une majorité de micropores (diamètre de l'ordre de 0,6 nanomètre) comme le précurseur initial.

Ainsi, peut-on admettre que la texture du solide n'évolue pas pendant les 180 premières minutes de calcination à 823 K. Or, c'est pendant cette durée que se produit la quasi-totalité de la perte de masse.

Des analyses supplémentaires ont été réalisées sur des résidus issus de calcinations effectuées d'abord à 823 K pendant 180 minutes puis poursuivies ensuite jusqu'à 973 K et 1113 K respectivement.

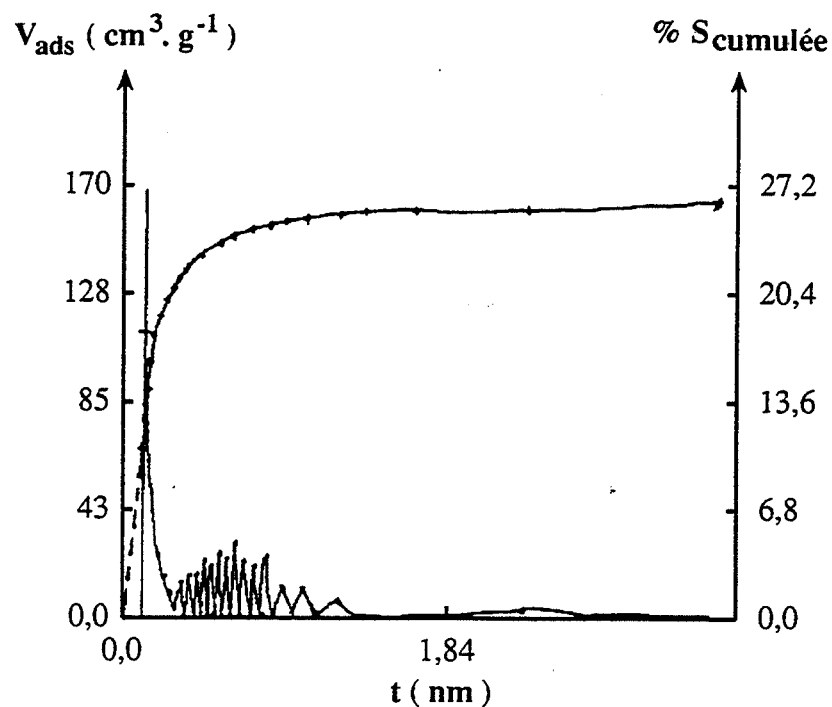


Figure III.5. : *diagramme t et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 11 minutes à 823 K ($p_{H_2} = 0,67$ kPa, $p_{CH_4} = 0,67$ kPa).*

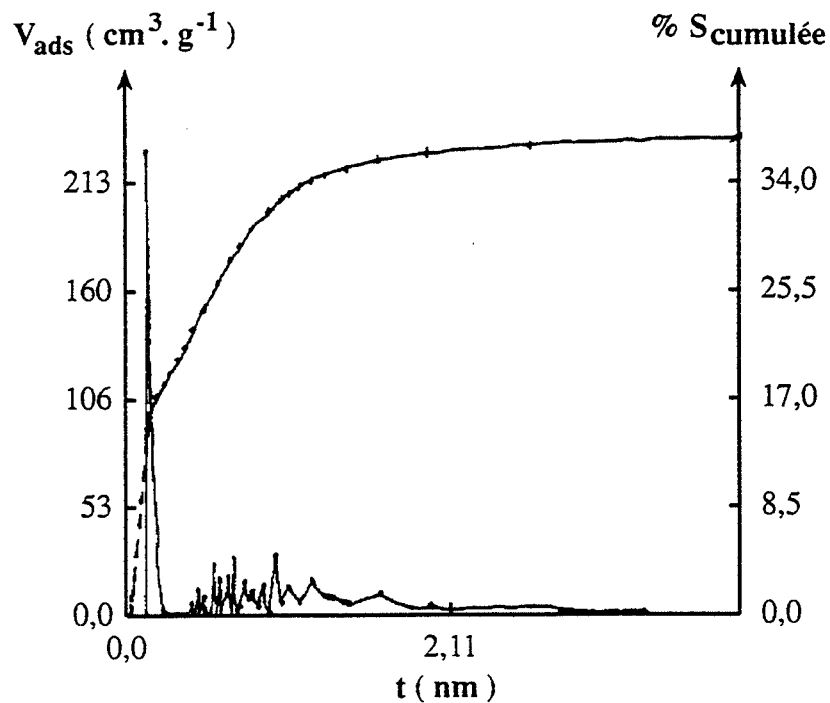


Figure III.6. : *diagramme t et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ($p_{H_2} = 0,67$ kPa, $p_{CH_4} = 0,67$ kPa).*

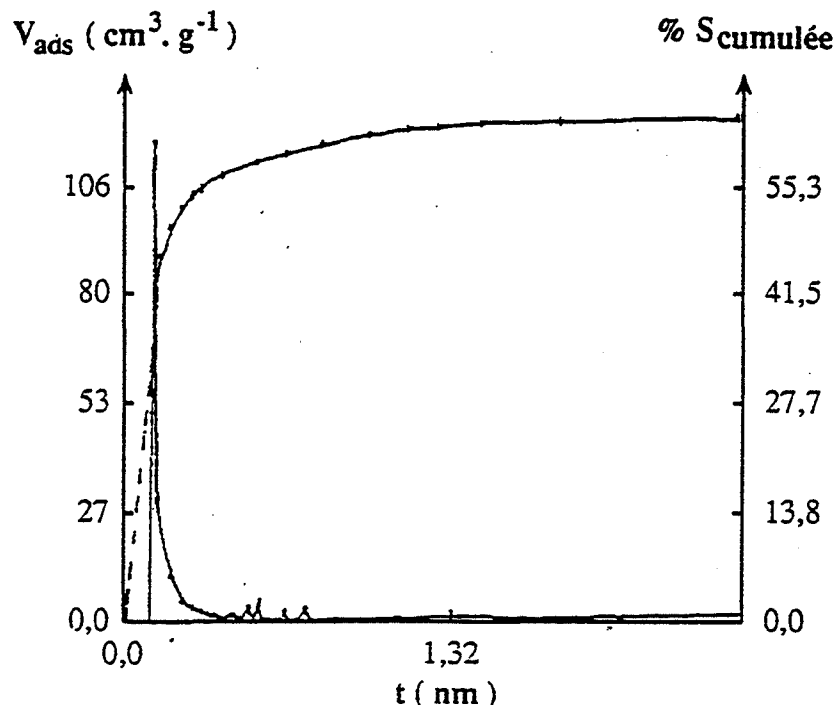


Figure III.7. : diagramme t et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 11 minutes à 823 K ($p_{H_2} = 6,7$ kPa, $p_{CH_4} = 0,67$ kPa).

Le tableau III.6. résume les conditions des traitements thermiques effectués et les valeurs de surface spécifique calculées.

p_{H_2} (kPa)	p_{CH_4} (kPa)	Traitement thermique	Perte de masse (% de la masse initiale)	Surface spécifique (par gramme de précurseur)	Numéro de figure
0,67	0,67	180 minutes à 823 K 10 K.min ⁻¹ jusqu'à 973 K	14	445	III.8.
0,67	0,67	180 minutes à 823 K 10 K.min ⁻¹ jusqu'à 1113 K	15,4	80	III.9.

Tableau III.6. : valeurs des surfaces spécifiques et des pertes de masse relatives à deux échantillons issus d'un traitement sous hydrogène et méthane à 823 K (180 minutes) puis à 973 K et 1113 K respectivement.

L'augmentation de la température (après calcination à 823 K) jusqu'à 973 et 1113 K entraîne donc une chute de la surface spécifique d'environ 1000 m².g⁻¹ à 445 m².g⁻¹ puis 80 m².g⁻¹ sans qu'il ne se produise une perte de masse supplémentaire très importante (seulement 1 % et 2,4 % respectivement). Les courbes de distribution surfacique correspondant aux échantillons calcinés jusqu'à 973 K et 1113 K respectivement, représentées sur les figures III.8. et III.9. témoignent également d'une évolution de la texture du solide. La taille des pores responsables de la surface observée augmente avec une distribution très hétérogène à 1113 K. Ce phénomène peut être attribué à une densification du solide toujours mentionnée à ces

températures dans la littérature. Elle n'est visible à 823 K qu'après 8 heures de calcination, comme l'atteste la diminution de surface spécifique observée. C'est pourquoi dans l'étude de la "minéralisation" qui sera limitée à 3 heures seulement de calcination, nous considérerons qu'aucun changement textural ne se produit.

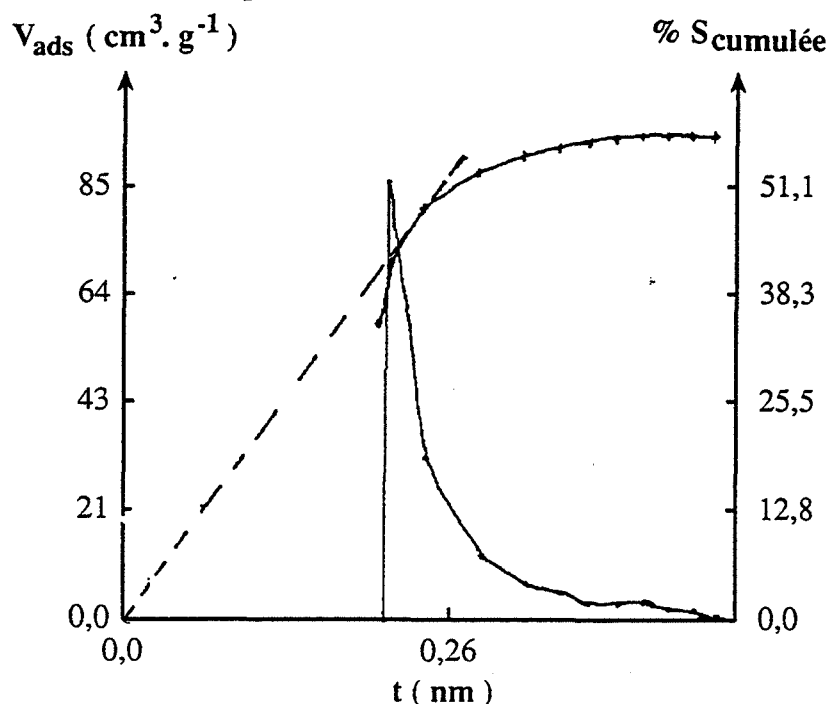


Figure III.8. : diagramme t et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ($p_{H_2} = 0,67$ kPa, $p_{CH_4} = 0,67$ kPa) puis jusqu'à 973 K (10 K.min $^{-1}$).

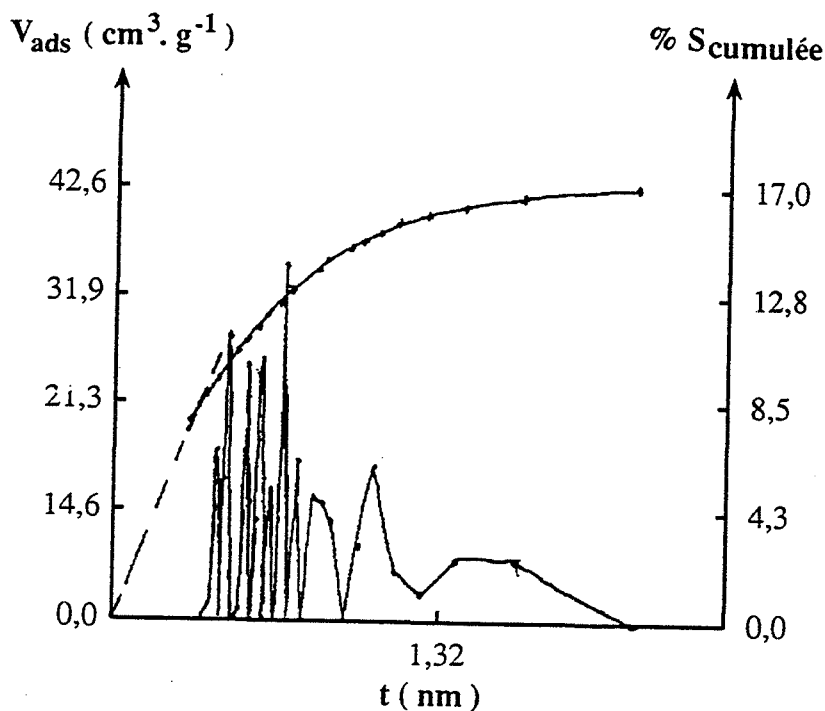


Figure III.9. : diagramme t et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ($p_{H_2} = 0,67$ kPa, $p_{CH_4} = 0,67$ kPa) puis jusqu'à 1113 K (10 K.min $^{-1}$).

Un autre élément autorise cette hypothèse : le domaine de valeurs de la constante C utilisée pour le calcul de la surface spécifique selon la méthode t (cf. Annexe II). Cette constante est reliée à E_1 chaleur différentielle d'adsorption de l'azote sur le solide et à E_L chaleur latente de liquéfaction de l'azote par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

La valeur de E_1 et par là-même celle de C dépendent donc de la nature du solide.

La constante C des résidus calcinés à 823 K dont la surface spécifique a peu varié reste dans le domaine]40, 100[, signe que la texture du solide n'a pas évolué. Celle du résidu calciné jusqu'à 1113 K par contre fait partie du domaine]100, 300[. Le changement de domaine de la constante C correspond à l'évolution du solide.

Une analyse par microscopie électronique à balayage de deux résidus de calcination à 823 K sous respectivement 0,1 et 13,3 kPa d'hydrogène et 0,67 kPa de méthane pendant 180 minutes conduit aux photographies des figures III.10. et III.11. respectivement.

L'aspect extérieur des grains est inchangé par comparaison avec la figure I.13. relative au précurseur. Aucune différence n'est observée par ailleurs entre les deux résidus.

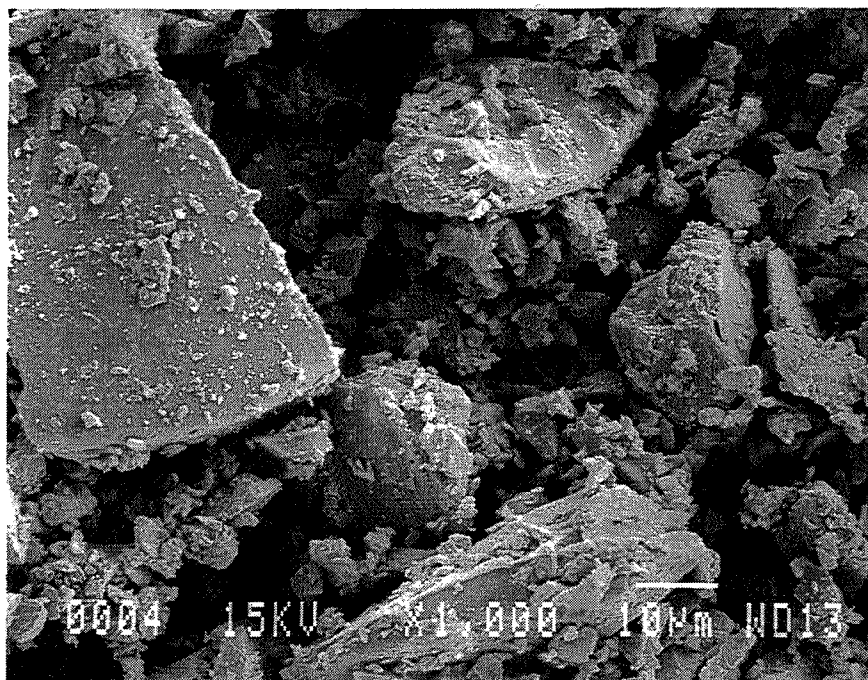


Figure III.10. : image obtenue par microscopie électronique à balayage (x 1000) d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ($p_{H_2} = 0,1$ kPa et $p_{CH_4} = 0,67$ kPa).

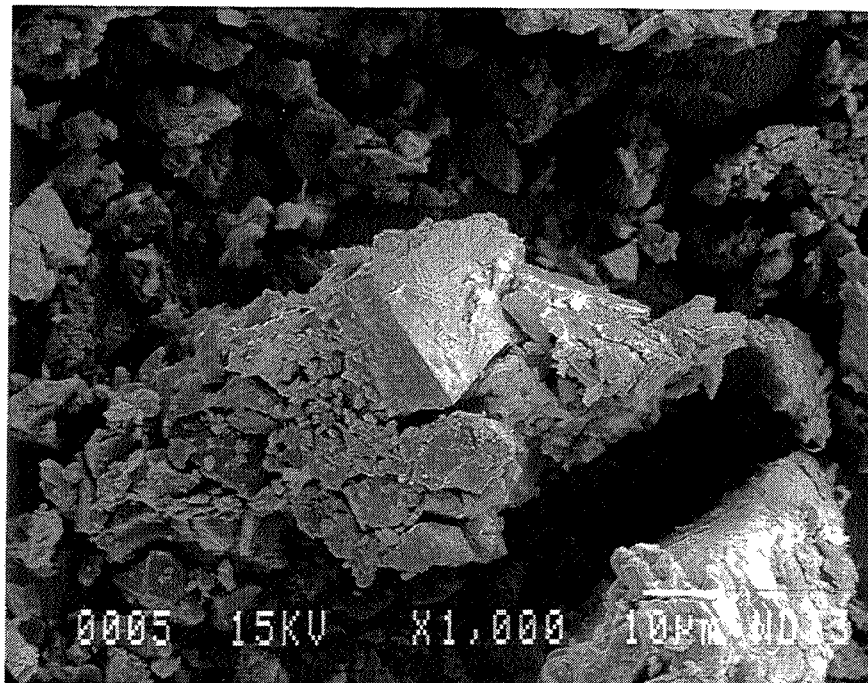


Figure III.11. : image obtenue par microscopie électronique à balayage ($\times 1000$) d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ($p_{H_2} = 13,3$ kPa et $p_{CH_4} = 0,67$ kPa).

Le traitement à 823 K pendant 180 minutes (sous atmosphère d'hydrogène et de méthane) responsable de la "minéralisation" du précurseur n'entraîne aucun changement de texture décelable par microscopie à balayage ou par mesures d'adsorption d'azote à 77 K. Le solide reste microporeux, de grande surface spécifique.

III.1.6. Conclusion

La spectroscopie infra-rouge ne nous permet pas de déceler des différences dans les liaisons chimiques des différents résidus. Toutefois, elle montre la formation de liaisons silicium-hydrogène au cours de la calcination à 823 K comme le montre la figure III.12..

Les résultats expérimentaux présentés mettent clairement en évidence des différences de composition dans les résidus de calcination sous hydrogène et méthane.

L'existence d'un état d'équilibre en fin de calcination isotherme, déterminé par les valeurs de la température et des pressions partielles d'hydrogène et de méthane, permet de conclure à une non-stoechiométrie en carbone et en hydrogène des résidus. L'analyse élémentaire confirme la présence d'atomes d'hydrogène résiduel dans les échantillons calcinés pendant 180 minutes à 823 K.

La compréhension de l'étape de "minéralisation" nécessite donc en premier lieu de construire un modèle thermodynamique qui rende compte des différents états d'équilibres atteints à 823 K liés aux pressions partielles de méthane et d'hydrogène. Le paragraphe III.2. présente en détail les phases successives du raisonnement qui conduit à la modélisation thermodynamique.

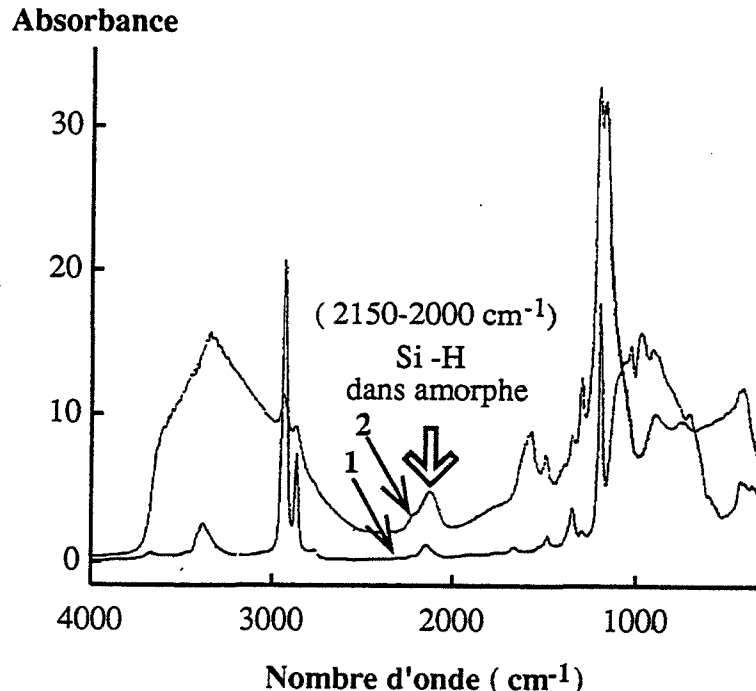


Figure III.12. : *spectres d'absorption infra-rouge du précurseur polysilazane (spectre 1) et d'un échantillon calciné à 823 K (spectre 2).*

III.2. Non-stoechiométrie en carbone et hydrogène du précurseur "minéralisé". Modélisation thermodynamique

A l'aide des résultats présentés précédemment un schéma réactionnel peut être établi. L'écriture des réactions qu'il met en jeu est ensuite possible à condition de définir convenablement le solide au cours de la transformation. L'ensemble de ces réactions doit pouvoir expliquer la totalité des observations faites sur les résidus de calcination.

III.2.1. Description des réactions

Du fait que la surface spécifique du solide reste voisine de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le volume microporeux (de l'ordre de $2.10^{-7} \text{ m}^3.\text{g}^{-1}$ dans l'hypothèse de pores cylindriques) est tel que tout élément de volume du solide peut être considéré comme siège de la réaction de "minéralisation". Par conséquent, il n'existe qu'une seule zone réactionnelle, tridimensionnelle qui est le volume des grains de solide.

D'autre part, l'analyse des résultats expérimentaux présentés précédemment montre qu'un état final est parfaitement défini si l'on fixe les quatre paramètres : la température, la pression totale, la pression partielle d'hydrogène et la pression partielle de méthane. Ceci signifie donc que la variance du système solide-gaz est nécessairement égale à 4. Or, compte tenu de la définition de la variance (règle des phases de Gibbs) :

$$v = (c - N) + 2 - \phi$$

dans laquelle $(c - N)$ représente le nombre de constituants indépendants qui sont dans ce cas le précurseur, l'hydrogène, le méthane et l'argon, et ϕ le nombre de phases, nous en déduisons directement le nombre de phases, soit deux. Il existe donc deux phases dans le système ainsi défini : la phase gazeuse et une unique phase solide. Ce dernier résultat nous autorise donc à considérer le sous-système formé par le solide comme homogène.

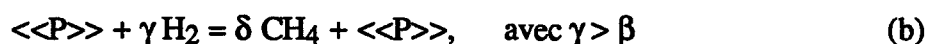
De par la constitution du précurseur organique et la nature de la transformation qu'il subit en évoluant vers un solide de type minéral, le solide sera considéré comme une solution solide de divers constituants dont la composition évolue au cours de la "minéralisation". Pour l'écriture du schéma réactionnel, la solution solide ainsi définie sera symbolisée par $\ll P \gg$ quelle que soit sa composition.

La "minéralisation" produit essentiellement deux espèces gazeuses : du méthane et de l'hydrogène, indépendamment de la nature de l'atmosphère de calcination. La formation de ces deux gaz peut être représentée par le bilan réactionnel (a) suivant :



N.B. : $\ll P \gg$ figure dans les deux membres de la réaction car il symbolise la solution solide dans son ensemble. Cependant, il faut noter que sa composition a varié.

L'influence du méthane observée sur la perte de masse à 823 K, à savoir une perte de masse d'autant plus faible que sa pression partielle est élevée, est en accord avec ce schéma réactionnel (a). Ce n'est pas le cas de l'influence opposée de l'hydrogène. Un deuxième bilan réactionnel (b) doit donc être considéré parallèlement à (a) dans lequel l'hydrogène réagit avec certains constituants du solide pour former du méthane. Son écriture est la suivante :



Il rend compte alors d'une augmentation de la perte de masse (production de méthane) avec l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène.

Une série d'expériences supplémentaires justifie le choix de ces deux bilans réactionnels parallèles. Elles ont consisté à débiter la calcination à 823 K sous vide dynamique (pression résiduelle de l'ordre de 10^{-2} Pa) puis à la continuer sous une atmosphère de méthane pur (pressions d'environ 13,3 kPa) à partir d'un temps τ variable. Les courbes de perte de masse obtenues pour une valeur de τ égale respectivement à 18 minutes, 34 minutes et 60 minutes sont représentées sur la figure III.13. avec pour référence la courbe obtenue sous vide dynamique.

L'introduction du méthane à un temps τ inférieur à 35 minutes de calcination montre que la perte de masse se stabilise à une même valeur égale à environ 11,5 %. L'introduction à un temps de calcination supérieur ($\tau = 60$ minutes) entraîne la stabilisation immédiate de la perte de masse à la valeur précédemment atteinte sous vide dynamique et supérieure à 11,5 %. Ce dernier résultat peut être expliqué en faisant l'hypothèse qu'à 60 minutes de calcination sous vide dynamique, la perte de masse est déjà supérieure à celle obtenue sous 13,3 kPa de méthane. Ainsi, l'introduction du méthane ne peut pas engendrer de perte de masse puisque l'état d'équilibre est déjà dépassé. Elle pourrait tout au plus entraîner une prise de masse non observée expérimentalement du fait probablement d'un blocage cinétique de la réaction inverse.

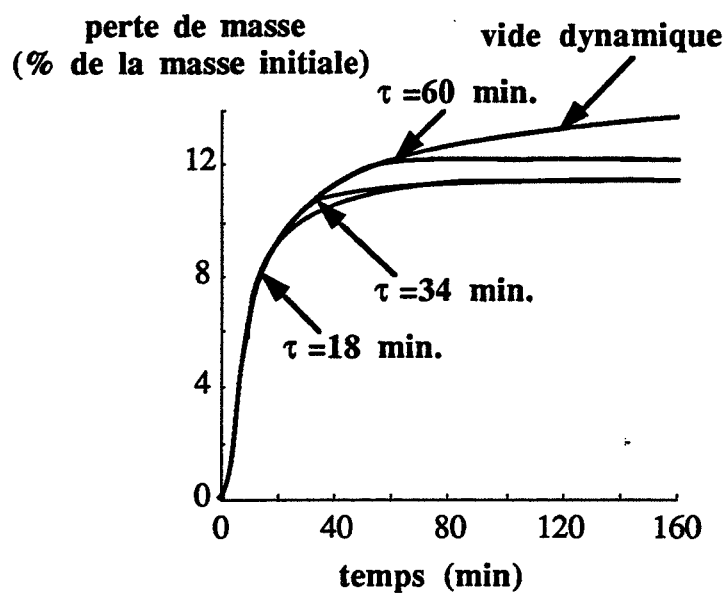


Figure III.13. : effet d'une introduction de méthane (13,3 kPa) à partir d'un temps τ sur la perte de masse à 823K.

La figure III.14. montre par une dernière expérience que l'introduction d'hydrogène à la pression partielle de 6,7 kPa après l'introduction de méthane à la même pression partielle relance la perte de masse. L'existence du bilan réactionnel (b) est ainsi confirmée.

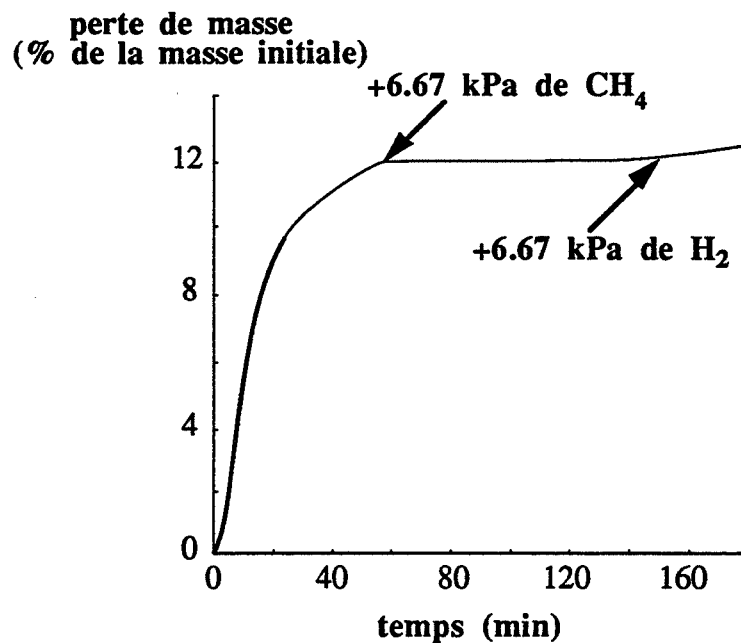


Figure III.14. : effet d'une introduction d'hydrogène (6,7 kPa) après celle du méthane (6,7 kPa) sur la perte de masse à 823K.

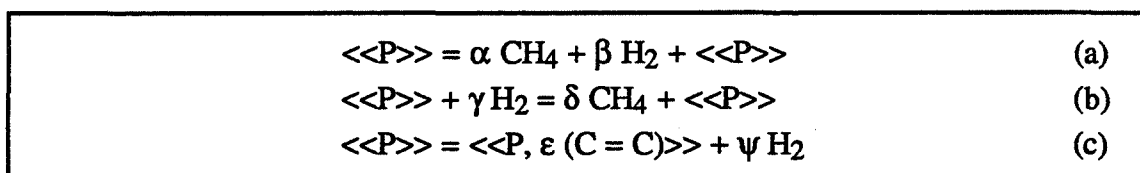
Il est important de souligner que le même type d'expérience a été réalisé en introduisant de l'argon à la place du méthane. Aucun effet n'a été observé par rapport à l'expérience sous vide dynamique.

Outre la formation d'espèces gazeuses telles que le méthane et l'hydrogène, le schéma réactionnel doit rendre compte de la formation de doubles liaisons carbone-carbone mises en évidence par la spectroscopie U.V. et responsables des différences de couleur des résidus. Comme leur quantité est liée à la pression partielle d'hydrogène, le bilan réactionnel (c), parallèle à (a) et (b) choisi s'écrit :

$$<<P>> = <<P, \varepsilon (C = C)>> + \psi H_2 \quad (c)$$

$<<P, \varepsilon (C = C)>>$ représente la solution solide $<<P>>$ contenant des doubles liaisons carbone-carbone.

Le schéma réactionnel proposé pour décrire la "minéralisation" se compose donc de trois chemins parallèles :



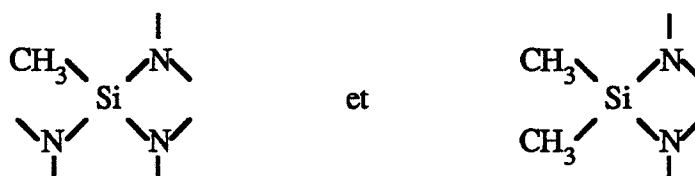
De plus, il doit conduire à la formation de liaisons Si-H observées expérimentalement.

La solution solide $<<P>>$ en équilibre avec l'atmosphère gazeuse à 823 K doit être par ailleurs compatible avec les phénomènes observés à plus haute température.

Afin d'écrire les différentes étapes de ce schéma réactionnel, il est nécessaire de définir explicitement les intermédiaires. Le précurseur polysilazane se compose de deux types d'unités :



que l'on peut représenter sous la forme :



Par analogie avec les solides minéraux, des éléments de structure caractérisant le précurseur au cours de la minéralisation à 823 K peuvent être définis. Ce sont des espèces chimiques localisées dans des sites particuliers du réseau atomique. Le choix de tels sites est ici délicat à cause du caractère peu commun de la "minéralisation", c'est-à-dire de la transition organique-minéral. Faut-il raisonner sur des sites propres au précurseur organique ou sur des sites propres au solide "minéralisé" amorphe ?

En fait, dans l'échelle de temps de l'étude expérimentale, la texture initiale du précurseur n'est pas modifiée, donc le squelette organique est inchangé. Il est donc logique de définir des sites qui correspondent à ceux du précurseur organique. La formation de méthane et d'hydrogène au cours de la "minéralisation" résulte de la rupture de liaisons du type carbone-silicium et carbone-hydrogène. Les uniques espèces carbonées dans le précurseur sont des groupements méthyle, aussi nous ne considérons que des sites "méthyle" pour définir les éléments de structure. Une telle description n'exclue pas pour autant une évolution ultérieure, à plus haute température vers les phases carbure et nitrure de silicium qui apparaissent par cristallisation.

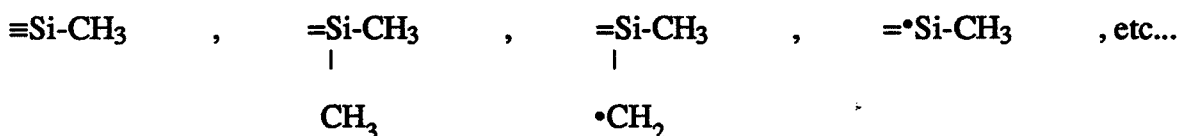
Les éléments de structure utilisés sont rassemblés dans le tableau III.7. avec leurs représentations en terme d'environnement chimique. La notation utilisée fait apparaître en indice le ou les sites "méthyle" concernés par l'espèce.

$\text{CH}_3_{\text{CH}_3}$	$\equiv \text{Si-CH}_3$
$\bullet\text{CH}_2_{\text{CH}_3}$	$\equiv \text{Si-}\bullet\text{CH}_2$
V_{CH_3}	$\equiv \text{Si}^\bullet$
H_{CH_3}	$\equiv \text{Si-H}$
$\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$	$\equiv \text{Si-CH}_2\text{-Si} \equiv$
$\bullet\text{CH}_{(\text{CH}_3)_2}$	$\equiv \text{Si-}\bullet\text{CH-Si} \equiv$
$\text{CH}_{(\text{CH}_3)_3}$	$\equiv \text{Si-CH-Si} \equiv$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Si}$ $\quad \quad \quad $
$\bullet\text{C}_{(\text{CH}_3)_3}$	$\equiv \text{Si-}\bullet\text{C-Si} \equiv$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Si}$ $\quad \quad \quad $
$\text{C}_{(\text{CH}_3)_4}$	$\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Si}$ $\quad \quad \quad $ $\equiv \text{Si-C-Si} \equiv$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Si}$ $\quad \quad \quad $
$(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3})$	$\equiv \text{Si-CH=CH-Si} \equiv$

Tableau III.7. : liste des éléments de structure définis dans le solide avec leurs représentations en terme d'environnement chimique.

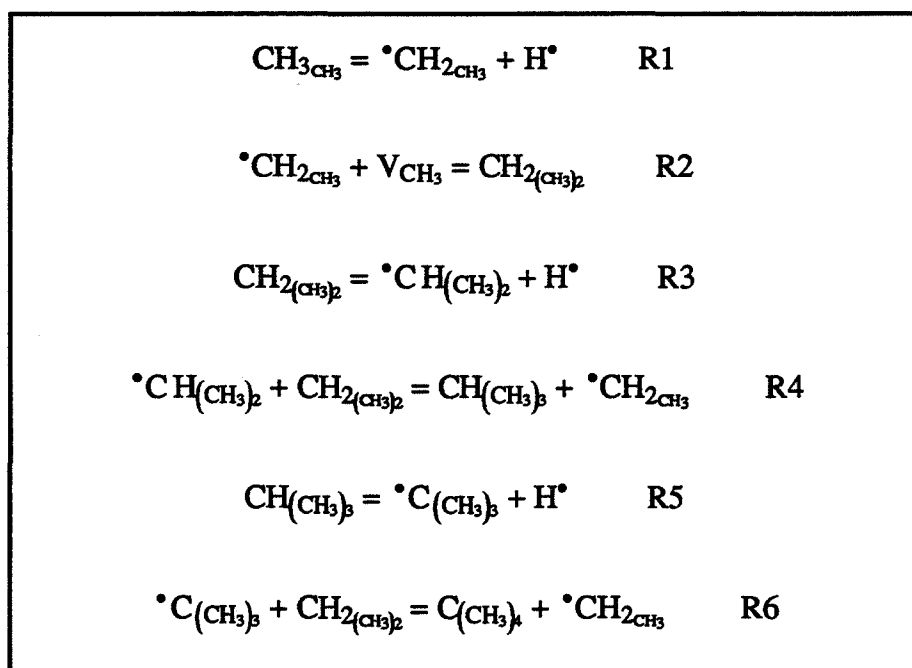
Certains éléments de structure sont des intermédiaires réactionnels radicalaires. Leur existence n'a pas été démontrée, toutefois, leur participation au mécanisme est très probable. En effet, plusieurs auteurs font intervenir des espèces radicalaires dans la décomposition de tels précurseurs (cf. I.1.).

La notation CH_3CH_3 représente l'ensemble des groupements méthyle liés à différents atomes de silicium tels que :



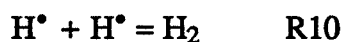
Il en est de même des notations $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_3$ et VCH_3 . Le bilan réactionnel (a) regroupe l'ensemble des réactions qui contribuent à faire évoluer la structure du solide de l'état initial organique vers un état "minéral" qui peut cristalliser ensuite en carbure de silicium notamment. Il est donc vraisemblable d'envisager une succession d'étapes réactionnelles avec création de liaisons silicium-carbone qui mettent en jeu des intermédiaires (éléments de structure) radicalaires. Le but est de se rapprocher de la structure du carbure de silicium où les atomes de carbone sont entourés de quatre atomes de silicium.

L'ensemble des réactions proposées ci-dessous n'est pas unique mais présente l'intérêt d'être relativement simple :



R1, R3 et R5 sont des réactions de formation de radicaux tandis que R2, R4 et R6 sont des réactions de formation de liaisons silicium-carbone. La réaction R6 notamment forme des groupements de type Si_4C notés $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

Des radicaux libres H^\bullet sont également formés (par les réactions R1, R3 et R5), ils sont à l'origine de la formation d'hydrogène gazeux par la réaction de recombinaison suivante :

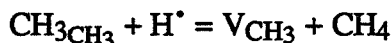


Dans le mécanisme de propagation, la réaction R2 nécessite la présence d'une nouvelle espèce V_{CH_3} dont la formation est liée directement à la formation d'une molécule de méthane. Elle symbolise en fait les lacunes de groupements méthyle (CH_3).

La formation de méthane peut s'écrire au moyen de la seule réaction suivante :

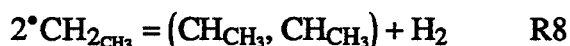


Cette réaction R7 constitue le bilan réactionnel (b), mais elle englobe également la formation de méthane par le bilan réactionnel (a). Cette étude thermodynamique consiste à écrire des réactions équilibrées, indépendantes. Ainsi, la réaction R7 pourrait être remplacée par une combinaison linéaire des réactions R1, R7 et R10 qui s'écrirait :



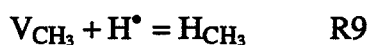
Cette réaction bilan montre la formation de méthane sans contribution d'hydrogène gazeux. Nous avons préféré conserver la réaction R7 plutôt que cette dernière.

Enfin, le bilan réactionnel (c) conduisant à la formation de doubles liaisons carbone-carbone peut être décrit par la réaction suivante :



La notation $(CHCH_3, CHCH_3)$ représente une espèce réactionnelle résultant de l'association de deux éléments de structure $CHCH_3$, l'énergie requise pour l'association étant en fait équivalente à celle d'une double liaison $CH=CH$. Cette représentation résulte de l'analogie avec les associations de défauts dans les solides minéraux.

A ceci, il faut ajouter la réaction de recombinaison des éléments de structure radicalaires suivante qui rend compte de la formation de liaisons silicium-hydrogène :



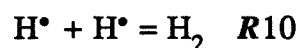
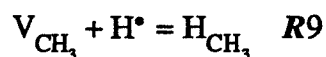
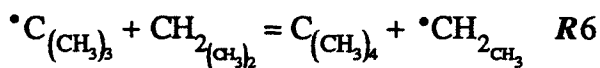
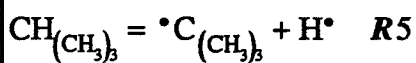
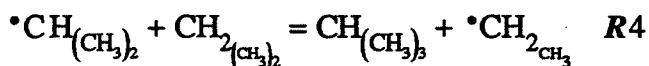
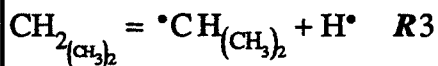
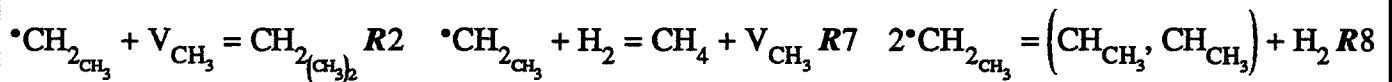
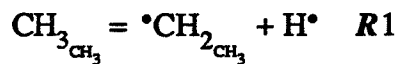
De plus, le faible diamètre des micropores (0,6 nm) mesuré dans le solide au cours de la "minéralisation" nous amène à considérer une dernière réaction. Les molécules de méthane

produites par la réaction R7, en contact avec la surface des micropores peuvent très probablement s'y fixer. Cette adsorption s'écrit :



Remarque : Les sites d'adsorption sont notés σ ; aucun résultat ne permet leur identification.

En définitive, le modèle réactionnel proposé pour décrire la "minéralisation" du polysilazane se compose des onze réactions suivantes :



L'étude consiste maintenant à étudier ce système solide-gaz pour déterminer explicitement les concentrations des différents éléments de structure à l'équilibre dans le précurseur considéré donc comme une solution solide dont la composition varie de l'état initial (précurseur organique) à l'état final (minéralisé à 823 K).

III.2.2. Etude du système solide-gaz

La variance du système est calculée en appliquant la règle des phases de Gibbs définie par la relation suivante :

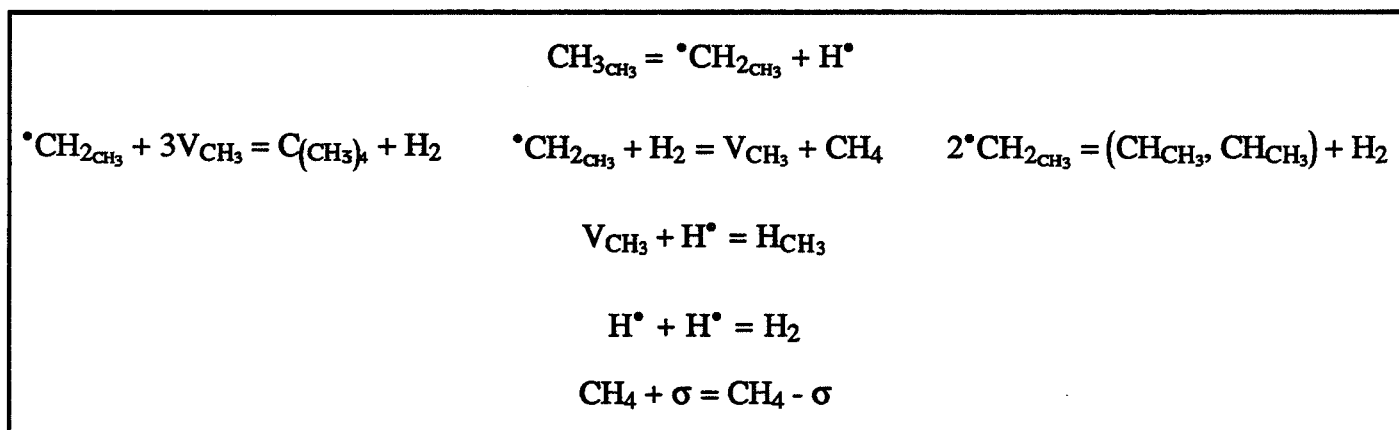
$$v = (c - N) + 2 - \varphi$$

où v représente la variance, c le nombre de constituants, N le nombre de relations indépendantes entre les c constituants et φ le nombre de phases. Dans notre cas, c est égal à 16 (13 éléments de structure du solide et trois gaz : hydrogène, méthane et argon), N est égal à 12 (loi d'action de masse appliquée aux onze équilibres indépendants et la loi de conservation des sites "méthyle") et φ est égal à 2 (une phase solide et une phase gazeuse). La variance du système est donc 4. Ceci signifie que le système est parfaitement défini si l'on fixe quatre paramètres. Dans les expériences qui servent de support à cette étude, la température, la pression totale et les pressions partielles d'hydrogène et de méthane ont été fixées.

Nous ferons l'hypothèse que les pressions partielles de méthane fixées sont telles que la saturation des sites σ est atteinte constamment. L'étude du système sera un moyen de vérifier cette hypothèse.

Le but présent est donc de trouver les lois de variation des concentrations de chacun des constituants du solide avec les pressions partielles d'hydrogène, de méthane et la température.

Une simplification du système pourrait s'envisager étant donné que les onze réactions le composant sont à l'équilibre. Mais la résolution d'un système simplifié tel que celui présenté ci-après, sans intermédiaires, conduit à une mauvaise représentation des résultats expérimentaux lors de la confrontation du modèle avec l'expérience.



Afin de construire un modèle qui rende compte correctement des résultats expérimentaux, il est nécessaire de conserver les onze réactions proposées précédemment.

Les concentrations des différents éléments de structure notées au moyen de crochets ([...]) sont définies en nombre de moles par unité de masse de précurseur, ce qui est acceptable compte-tenu que le volume du solide reste constant. Les relations dont nous disposons pour résoudre le système sont les suivantes.

La loi d'action de masse appliquée aux différents équilibres conduit aux dix relations exprimées ci-dessous :

exprimées ci-dessous :

$$K_1 = \frac{[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}\cdot]}{[\text{CH}_3\text{CH}_3]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}{[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{VCH}_3]}$$

$$K_3 = \frac{[\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2][\text{H}\cdot]}{[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}$$

$$K_4 = \frac{[\text{CH}(\text{CH}_3)_3][\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]}{[\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}$$

$$K_5 = \frac{[\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3][\text{H}\cdot]}{[\text{CH}(\text{CH}_3)_3]}$$

$$K_6 = \frac{[\text{C}(\text{CH}_3)_4][\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]}{[\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3][\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}$$

$$K_7 = \frac{P_{\text{CH}_4}[\text{VCH}_3]}{P_{\text{H}_2}[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]}$$

$$K_8 = \frac{[(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3})] P_{\text{H}_2}}{[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]^2}$$

$$K_9 = \frac{[\text{HCH}_3]}{[\text{VCH}_3][\text{H}\cdot]}$$

$$K_{10} = \frac{P_{H_2}}{[H\cdot]^2}$$

De plus, comme on néglige la fraction de sites σ libres pour l'adsorption du méthane, la loi d'action de masse appliquée à R11 conduit à :

$$[CH_4 - \sigma] = \sigma_0$$

L'équation de conservation du nombre de sites " CH_3 ", en d'autres termes la conservation de la tétravalence des atomes de silicium s'écrit, quant à elle sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} & [CH_3_{CH_3}] + [\cdot CH_2_{CH_3}] + [V_{CH_3}] + 2[CH_2_{(CH_3)_2}] + 2[\cdot CH_{(CH_3)_2}] + 3[CH_{(CH_3)_3}] + 3[\cdot C_{(CH_3)_3}] \\ & + 4[C_{(CH_3)_4}] + [H_{CH_3}] + 2[(CH_{CH_3}, CH_{CH_3})] = s_0 \end{aligned} \quad (1)$$

où s_0 est égal au nombre de moles de groupements méthyle présents initialement par gramme de précurseur.

Nous disposons donc d'un système de douze équations à douze inconnues. Il est théoriquement possible de le résoudre et de déterminer chaque concentration en fonction de P_{H_2} , P_{CH_4} , s_0 , σ_0 et des constantes d'équilibre.

En exprimant la concentration de chaque élément de structure en fonction d'une seule, on obtient, par substitution dans la relation (1), une équation à une inconnue. Les expressions des concentrations en fonction de $[CH_2_{(CH_3)_2}]$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} [CH_3_{CH_3}] &= \frac{\sqrt{P_{CH_4}}}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \\ [\cdot CH_2_{CH_3}] &= \frac{1}{\sqrt{K_2 K_7}} \sqrt{\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \\ [V_{CH_3}] &= \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \sqrt{\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \\ [H_{CH_3}] &= K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}} \frac{P_{H_2}}{\sqrt{P_{CH_4}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[\cdot \text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] &= \frac{K_3 \sqrt{K_{10}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] \\
\left[\text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] &= \frac{K_3 K_4 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{3/2} \\
\left[\cdot \text{C}_{(\text{CH}_3)_3} \right] &= \frac{K_3 K_4 K_5 K_{10} \sqrt{K_2 K_7}}{\sqrt{P_{\text{H}_2} P_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{3/2} \\
\left[\text{C}_{(\text{CH}_3)_4} \right] &= \frac{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}}{P_{\text{CH}_4}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^2 \\
\left[\left(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] &= \frac{K_8}{K_2 K_7} \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]
\end{aligned}$$

L'équation (1) dans laquelle les concentrations sont remplacées par les expressions ci-dessus n'admet pas de solution simple. Il est donc nécessaire de faire des approximations qui permettent d'obtenir un ensemble de solutions approchées. La comparaison avec l'expérience donnera le cas échéant la validation de l'une ou plusieurs d'entre elles.

Une façon simple de résoudre consiste à ne garder dans l'équation (1) de conservation des sites méthyle seulement deux termes de la somme. Plusieurs cas sont envisageables selon les espèces que l'on considère prépondérantes. Une possibilité est de considérer que les intermédiaires radicalaires en $\cdot \text{C}$ se recombinaient rapidement et ne sont pas, dans ce cas, prépondérants. D'autre part, les radicaux $\cdot \text{Si}$, notés VCH_3 , sont eux supposés plus stables puisque des liaisons Si-H sont détectées dans les résidus de calcination. Il reste alors vingt et un cas possibles dont douze de degré de résolution abordable, qui ont été résolus. Le tableau III.8. rassemble les résultats relatifs aux différents cas étudiés avec l'équation (1) simplifiée correspondante. Le détail des calculs est donné en Annexe VI.

Afin de valider le modèle, il est nécessaire de tester les différents cas étudiés sur les valeurs expérimentales. Nous pourrions ainsi distinguer le cas le plus représentatif de l'expérience.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Equation de conservation (1) simplifiée	Expression de $[\text{CH}_2(\alpha_3)_2]$
Cas n° 1	$\text{CH}_3\alpha_3$ et $\text{CH}_2(\alpha_3)_2$	$[\text{CH}_3\alpha_3] + 2[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{D^2 p_{\text{CH}_4}}{8} + \frac{s_0}{2} - \sqrt{\frac{D^4 p_{\text{CH}_4}^2}{64} + \frac{s_0 D^2}{8} p_{\text{CH}_4}}$ <p>Avec $D = \frac{1}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}}$</p>
Cas n° 2	$\text{CH}_3\alpha_3$ et VCH_3	$[\text{CH}_3\alpha_3] + [\text{VCH}_3] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0^2}{\frac{1}{K_1^2 K_2 K_7 K_{10}} + \frac{K_7 p_{\text{H}_2}}{K_2 p_{\text{CH}_4}} + \frac{2}{K_1 K_2 \sqrt{K_{10}}} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}}}$
Cas n° 3	$\text{CH}_3\alpha_3$ et HCH_3	$[\text{CH}_3\alpha_3] + [\text{HCH}_3] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0^2}{\frac{1}{K_1^2 K_2 K_7 K_{10}} + \frac{K_9^2 K_7 p_{\text{H}_2}^2}{K_2 K_{10} p_{\text{CH}_4}} + \frac{2 K_9}{K_1 K_2 \sqrt{K_{10}}} \frac{p_{\text{H}_2}}{\sqrt{p_{\text{CH}_4}}}}$
Cas n° 4	$\text{CH}_3\alpha_3$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$[\text{CH}_3\alpha_3] + 2[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{D^2 p_{\text{H}_2}}{8C^2 p_{\text{CH}_4}} + \frac{s_0 p_{\text{H}_2}}{2C p_{\text{CH}_4}} - \sqrt{\frac{D^4 p_{\text{H}_2}^8}{64C^4 p_{\text{CH}_4}^2} + \frac{s_0 D^2 p_{\text{H}_2}^6}{8C^3 p_{\text{CH}_4}^2}}$ <p>Avec $C = \frac{K_8}{K_2 K_7}$</p>
Cas n° 5	$\text{CH}_2(\alpha_3)_2$ et VCH_3	$2[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] + [\text{VCH}_3] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0}{2} + \frac{A^2 p_{\text{H}_2}}{8 p_{\text{CH}_4}} - \sqrt{\frac{A^4 p_{\text{H}_2}^2}{64 p_{\text{CH}_4}^2} + \frac{s_0 A^2 p_{\text{H}_2}}{8 p_{\text{CH}_4}}}$ <p>Avec $A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}}$</p>

Tableau III.8. : modélisation thermodynamique, expressions de $[\text{CH}_2(\alpha_3)_2]$ en fonction de p_{H_2} , p_{CH_4} , s_0 et des constantes d'équilibre dans différents cas de prépondérance de constituants.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Equation de conservation (1) simplifiée	Expression de $[CH_2(\alpha_3)_2]$
Cas n° 6	$CH_2(\alpha_3)_2$ et HCH_3	$2[CH_2(\alpha_3)_2] + [HCH_3] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0}{2} + \frac{B^2 p_{H_2}^2}{8 p_{CH_4}} - \sqrt{\frac{B^4 p_{H_2}^4}{64 p_{CH_4}^2} + \frac{s_0 B^2 p_{H_2}^2}{8 p_{CH_4}}}$ <p>Avec $B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}$</p>
Cas n° 7	$CH_2(\alpha_3)_2$ et $C(CH_3)_4$	$2[CH_2(\alpha_3)_2] + 4[C(CH_3)_4] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = -\frac{p_{CH_4}}{4E} + \sqrt{\frac{p_{CH_4}^2}{16E^2} + \frac{s_0}{4E} p_{CH_4}}$ <p>Avec $E = K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}$</p>
Cas n° 8	$CH_2(\alpha_3)_2$ et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$2[CH_2(\alpha_3)_2] + 2[(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0}{2 \left(1 + C \frac{p_{CH_4}^2}{p_{H_2}^2} \right)}$
Cas n° 9	VCH_3 et HCH_3	$[VCH_3] + [HCH_3] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{\frac{p_{CH_4} s_0^2}{p_{H_2} A^2}}{1 + \frac{B^2}{A^2} p_{H_2} + \frac{2B}{A} \sqrt{p_{H_2}}}$
Cas n° 10	VCH_3 et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$[VCH_3] + 2[(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{A^2 p_{H_2}^5}{8C^2 p_{CH_4}^3} + \frac{s_0 p_{H_2}^2}{2C p_{CH_4}} - \sqrt{\frac{A^4 p_{H_2}^{10}}{64C^4 p_{CH_4}^6} + \frac{s_0 A^2 p_{H_2}^7}{8C^3 p_{CH_4}^4}}$
Cas n° 11	HCH_3 et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$[HCH_3] + 2[(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{B^2 p_{H_2}^6}{8C^2 p_{CH_4}^3} + \frac{s_0 p_{H_2}^2}{2C p_{CH_4}} - \sqrt{\frac{B^4 p_{H_2}^{12}}{64C^4 p_{CH_4}^6} + \frac{B^2 s_0 p_{H_2}^8}{8C^3 p_{CH_4}^4}}$
Cas n° 12	$C(CH_3)_4$ et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$4[C(CH_3)_4] + 2[(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = -\frac{C p_{CH_4}^2}{4E p_{H_2}^2} + \sqrt{\frac{C^2 p_{CH_4}^4}{16E^2 p_{H_2}^4} + \frac{s_0}{4E} p_{CH_4}}$

(Suite du tableau III.8.).

III.2.3. Validation du modèle par comparaison avec l'expérience

Ce modèle s'applique à l'équilibre thermodynamique atteint à 823 K dans chaque expérience réalisée sous des pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées. Les résultats dont il doit rendre compte sont, de ce fait, les différentes valeurs de pertes de masse atteintes à l'équilibre en fin de calcination à 823 K sous diverses pressions partielles de ces deux gaz. Or, les valeurs dont nous disposons expérimentalement sont celles de la perte de masse après 180 minutes de calcination présentées dans les tableaux III.1. et III.2.. Par conséquent, les valeurs utilisées pour valider le modèle sont des valeurs de perte de masse asymptotiques notées $\Delta m(\infty)$ déduites des courbes expérimentales représentées sur les figures III.1. et III.2..

Ainsi, l'expérience conduit à deux séries de points représentant la perte de masse $\Delta m(\infty)$ en fonction respectivement de la pression partielle de méthane (pour une pression partielle d'hydrogène fixée) et de la pression partielle d'hydrogène (pour une pression partielle de méthane fixée). Ces points sont représentés sur l'ensemble des figures III.15a. à III.22b. par des triangles noirs.

Le problème est maintenant de trouver une expression théorique de la perte de masse à l'équilibre en fonction des pressions partielles d'hydrogène et de méthane dans chaque cas envisagé. Elle est accessible par un bilan en carbone et hydrogène.

En effet, la masse de méthane et d'hydrogène formés pendant la calcination, notée $(m_0 - m_\infty)$ est égale à la masse initiale de carbone et d'hydrogène dans le précurseur diminuée de la quantité restante de ces deux atomes dans le résidu. Ceci peut donc s'écrire :

$$m_0 - m_\infty = s_0 m_0 M_C + 3s_0 m_0 M_H - m_0 M_C \left(\left[\text{CH}_3 \right] + \left[\cdot \text{CH}_2 \right] + \left[\text{CH}_2 \right] + \left[\cdot \text{CH} \right] + \left[\text{CH} \right] \right. \\ \left. + \left[\cdot \text{C} \right] + \left[\text{C} \right] + 2 \left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \right] + \left[\text{CH}_4 - \sigma \right] \right) - m_0 M_H \left(3 \left[\text{CH}_3 \right] + 2 \left[\cdot \text{CH}_2 \right] + 2 \left[\text{CH}_2 \right] \right. \\ \left. + \left[\cdot \text{CH} \right] + \left[\text{CH} \right] + 2 \left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \right] + \left[\text{H} \right] + 4 \left[\text{CH}_4 - \sigma \right] \right)$$

M_C représente la masse molaire du carbone (12 g), M_H celle de l'hydrogène (1 g) et m_0 la masse initiale de précurseur en gramme. Les radicaux H^\bullet ne figurent pas dans ce bilan car ils sont supposés se recombinaient très rapidement pour former de l'hydrogène gazeux ou des liaisons Si-H.

La perte de masse $\Delta m(\infty)$ exprimée en pourcentage de la masse initiale se déduit de $(m_0 - m_\infty)$ par la relation :

$$\Delta m(\infty) = 100 \frac{m_0 - m_\infty}{m_0}$$

d'où l'expression de $\Delta m(\infty)$:

$$\begin{aligned} \Delta m(\infty) = & 1500 s_0 - 1600 \sigma_0 - 100 \left(15 \left[\text{CH}_{3\text{CH}_3} \right] + 14 \left[\cdot \text{CH}_{2\text{CH}_3} \right] + 14 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 13 \left[\cdot \text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] \right. \\ & \left. + 13 \left[\text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + 12 \left[\cdot \text{C}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + 12 \left[\text{C}_{(\text{CH}_3)_4} \right] + 26 \left[\left(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] + \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] \right) \end{aligned}$$

Par combinaison linéaire avec l'équation de conservation des sites méthyle (1), l'expression suivante est obtenue :

$$\begin{aligned} \Delta m(\infty) = & 100 \left(\left[\cdot \text{CH}_{2\text{CH}_3} \right] + 16 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 15 \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right] + 17 \left[\cdot \text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] + 32 \left[\text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] \right. \\ & \left. + 33 \left[\cdot \text{C}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + 48 \left[\text{C}_{(\text{CH}_3)_4} \right] + 14 \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] + 4 \left[\left(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] \right) - 1600 \sigma_0 \end{aligned} \quad (2)$$

Une expression de $\Delta m(\infty)$ en fonction des constantes d'équilibre (donc de la température) et des pressions partielles d'hydrogène et de méthane peut être alors déterminée dans chaque cas d'approximation de prépondérance de constituants, au moyen des expressions

de $\left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]$ (Tableau III.8.).

Les expressions correspondantes sont rassemblées dans le tableau III.9.. Pour déterminer le ou les cas en accord avec l'expérience, il suffit de tester ces expressions de $\Delta m(\infty)$ sur les points issus des expériences.

Etant donné les variations expérimentales de $\Delta m(\infty)$ avec la pression partielle de méthane (décroissante) et la pression partielle d'hydrogène (croissante), plusieurs cas peuvent être écartés immédiatement tels que les cas n° 1, 4, 7 et 9. Les cas n° 4 et n° 9 conduisent à des expressions de $\Delta m(\infty)$, fonctions de p_{H_2} seulement ; le cas n° 7 à une constante et le cas n° 1 à une expression fonction de p_{CH_4} seulement.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Expression de (2) simplifiée	Expression de $\Delta m (\infty)$
Cas n° 1	CH_{3CH_3} et $\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[8 s_0 - 16 \sigma_0 + 2 D^2 p_{\text{CH}_4} - 2 \sqrt{D^4 p_{\text{CH}_4}^2 + 8 s_0 D^2 p_{\text{CH}_4}} \right]$
Cas n° 2	CH_{3CH_3} et VCH_3	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 15 \left[\text{VCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$1500 \frac{s_0}{1 + \frac{1}{K_1 K_7 \sqrt{K_{10}}} \frac{p_{\text{CH}_4}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}} - 1600 \sigma_0$
Cas n° 3	CH_{3CH_3} et HCH_3	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 14 \left[\text{HCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$1400 \frac{s_0}{1 + \frac{1}{K_1 K_7 K_9} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}}} - 1600 \sigma_0$
Cas n° 4	CH_{3CH_3} et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 4 \left[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[2 s_0 - 16 \sigma_0 + \frac{D^2}{2C} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D^4}{C^2} p_{\text{H}_2}^4 + 8 s_0 \frac{D^2}{C} p_{\text{H}_2}^2} \right]$
Cas n° 5	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et VCH_3	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 15 \left[\text{VCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{7}{4} A^2 \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}} + \frac{7}{4} \sqrt{A^4 \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}^2} + 8 s_0 A^2 \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}} \right] \quad (3)$
Cas n° 6	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et HCH_3	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 14 \left[\text{HCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{3}{2} B^2 \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}} + \frac{3}{2} \sqrt{B^4 \frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4}^2} + 8 s_0 B^2 \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}} \right]$

Tableau III.9. : modélisation thermodynamique, expressions de la perte de masse ($\Delta m (\infty)$) à l'équilibre thermodynamique en fonction de p_{H_2} , p_{CH_4} , s_0 , σ_0 et des constantes d'équilibre dans différents cas de prépondérance de constituants.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Expression de (2) simplifiée	Expression de $\Delta m (\infty)$
Cas n° 7	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et $\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 32 \left[\text{C}(\text{CH}_3)_4 \right] - 16 \sigma_0$	$800 s_0 - 1600 \sigma_0$
Cas n° 8	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 4 \left[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$200 \left[\frac{4 + C \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}}{1 + C \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}} \right] s_0 - 1600 \sigma_0$
Cas n° 9	VCH_3 et HCH_3	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 15 \left[\text{VCH}_3 \right] + 14 \left[\text{HCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[15 - \frac{1}{1 + \frac{A}{B \sqrt{p_{\text{H}_2}}}} \right] s_0 - 1600 \sigma_0$
Cas n° 10	VCH_3 et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 15 \left[\text{VCH}_3 \right] + 4 \left[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[2 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{13}{4} \frac{A^2}{C} \frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4}^2} + \frac{13}{4} \sqrt{\frac{A^4}{C^2} \frac{p_{\text{H}_2}^6}{p_{\text{CH}_4}^4} + \frac{8 s_0 A^2}{C} \frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4}^2}} \right]$
Cas n° 11	HCH_3 et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 14 \left[\text{HCH}_3 \right] + 4 \left[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[2 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{3}{C} \frac{B^2}{p_{\text{CH}_4}^2} \frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4}^2} + 3 \sqrt{\frac{B^4}{C^2} \frac{p_{\text{H}_2}^8}{p_{\text{CH}_4}^4} + \frac{8 s_0 B^2}{C} \frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4}^2}} \right]$
Cas n° 12	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 32 \left[\text{C}(\text{CH}_3)_4 \right] + 4 \left[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[8 s_0 - 16 \sigma_0 + \frac{3}{E} \frac{C^2}{p_{\text{H}_2}^4} \frac{p_{\text{CH}_4}^3}{p_{\text{CH}_4}^4} - 3 \sqrt{\frac{C^4}{E^2} \frac{p_{\text{CH}_4}^6}{p_{\text{H}_2}^8} + \frac{4 s_0 C^2}{E} \frac{p_{\text{CH}_4}^3}{p_{\text{H}_2}^4}} \right]$

(Suite du tableau III.9.).

Les figures III.15. à III.22. montrent les résultats des ajustements réalisés pour les fonctions $\Delta m(\infty)$ relatives respectivement aux cas n° 2, 3, 5, 6, 8, 10, 11 et 12. Le logiciel utilisé est "Kaleidagraph", installé sur "Macintosh". Les paramètres d'ajustement sont au nombre de deux ou quatre pour chaque fonction. Ils sont tous positifs. Dans chaque figure, les points représentent les valeurs expérimentales et leurs valeurs ajustées sont reportées sur les figures (r représente le coefficient de corrélation), la courbe joint les points calculés.

Il apparaît à l'issue de ces ajustements que seuls les cas n° 5 et 6 sont compatibles avec l'expérience. Bien que les expressions mathématiques correspondantes soient différentes, les variations avec p_{CH_4} (p_{H_2} étant considéré constant) sont identiques.

Il reste maintenant à vérifier la concordance entre les paramètres obtenus pour chaque fonction $\Delta m(\infty)$ car ils ne sont pas tous indépendants les uns par rapport aux autres. De même, ceux obtenus à pression partielle d'hydrogène constante (cf. figure III.17a.) et à pression partielle de méthane constante (cf. figure III.17b. pour le cas n° 5 et figure III.18a. pour le cas n° 6) doivent être cohérents.

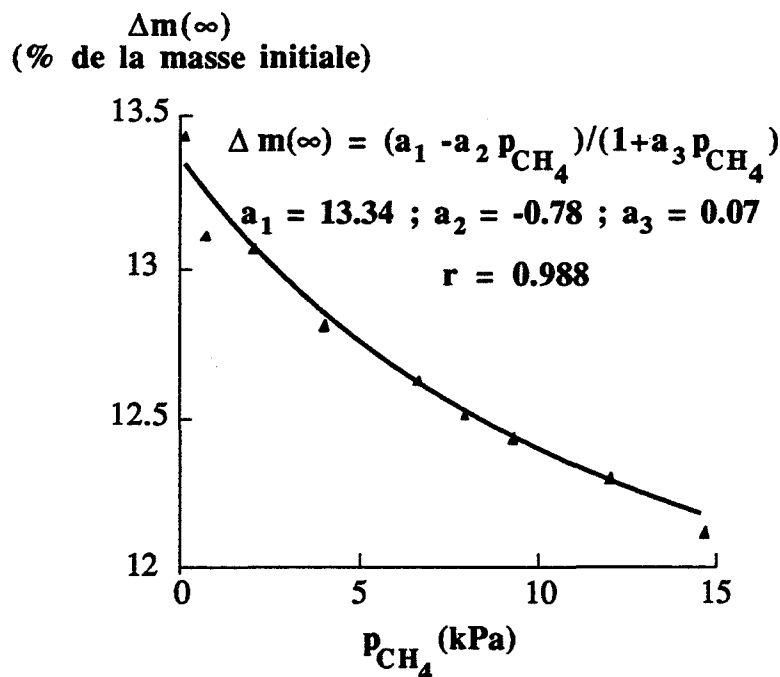


Figure III.15a. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{CH_4} ($p_{H_2} = 0,67$ kPa) - CAS N°2 -.

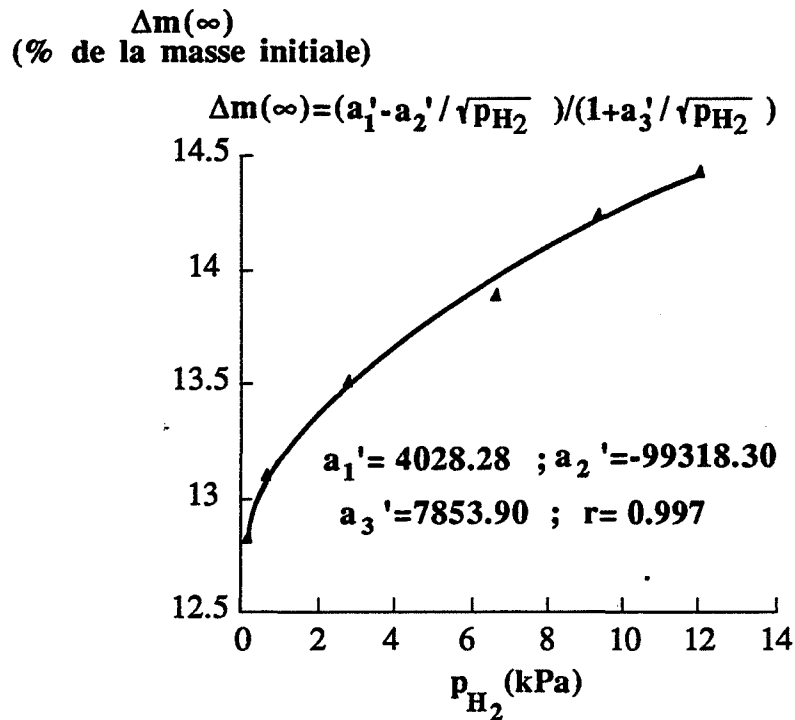


Figure III.15b. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) - CAS N°2 -.

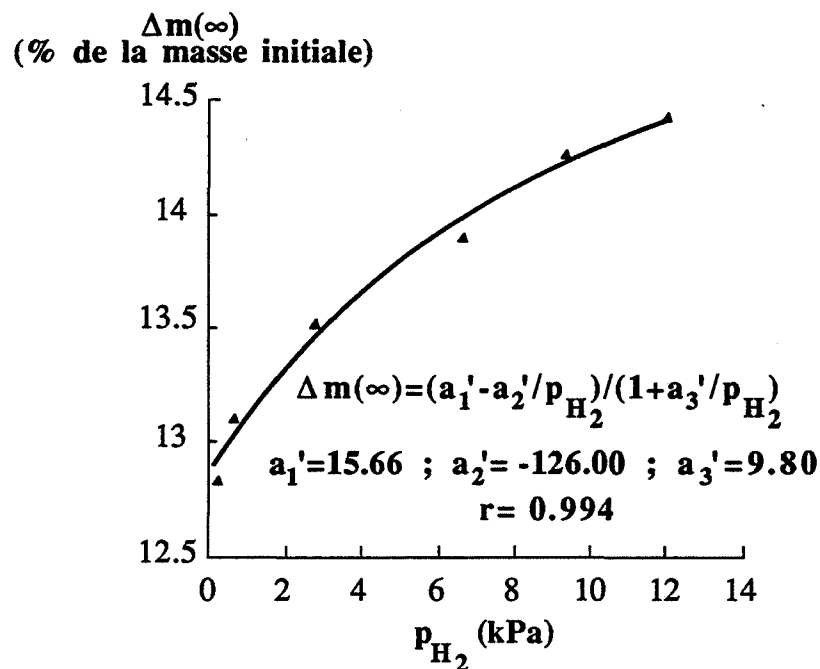


Figure III.16. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) ; (en fonction de p_{CH_4} voir figure III.15a.) - CAS N°3 -.

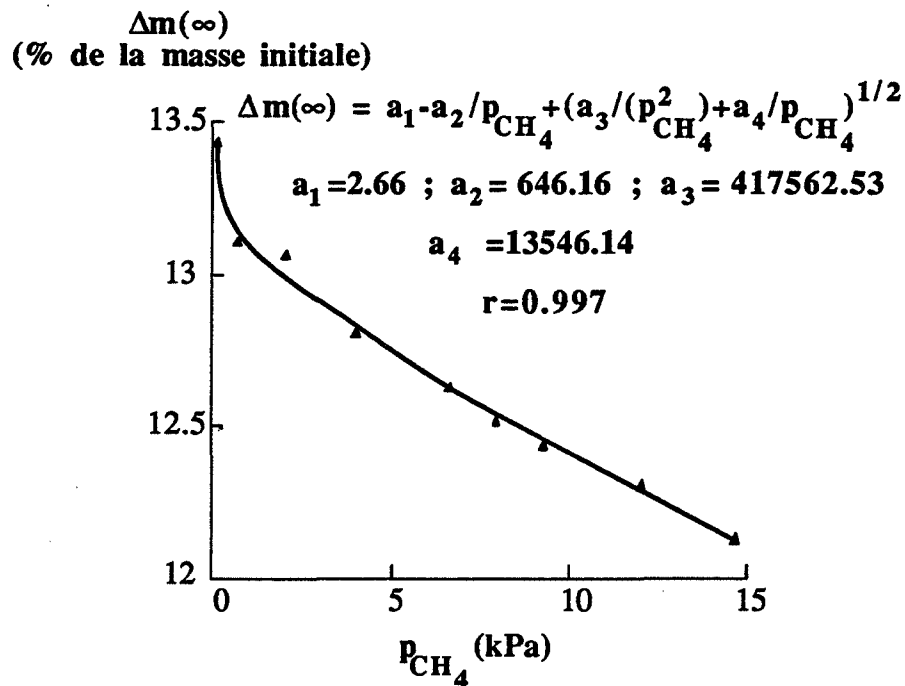


Figure III.17a. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{CH_4} ($p_{H_2} = 0,67$ kPa) - CAS N°5 -.

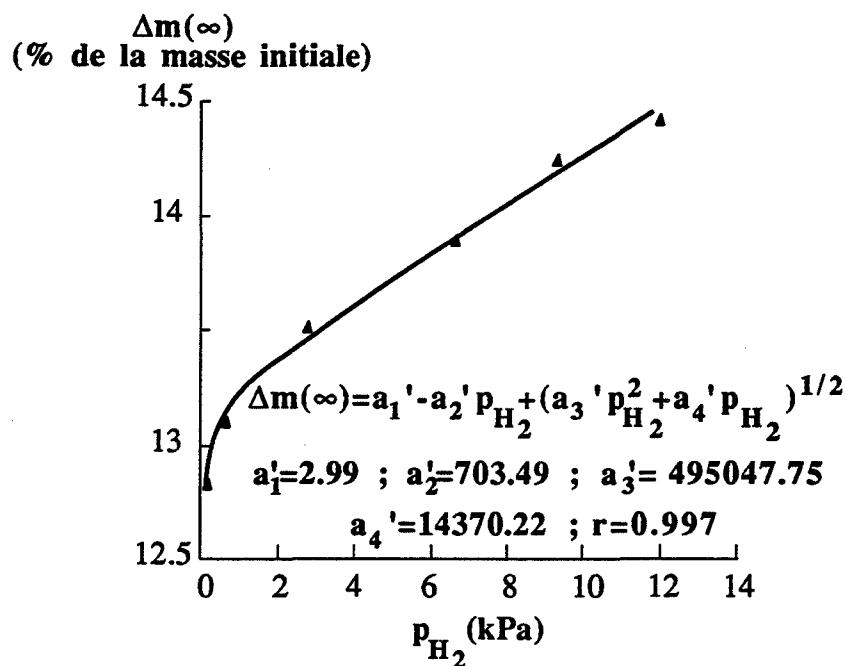


Figure III.17b. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) - CAS N°5 -.

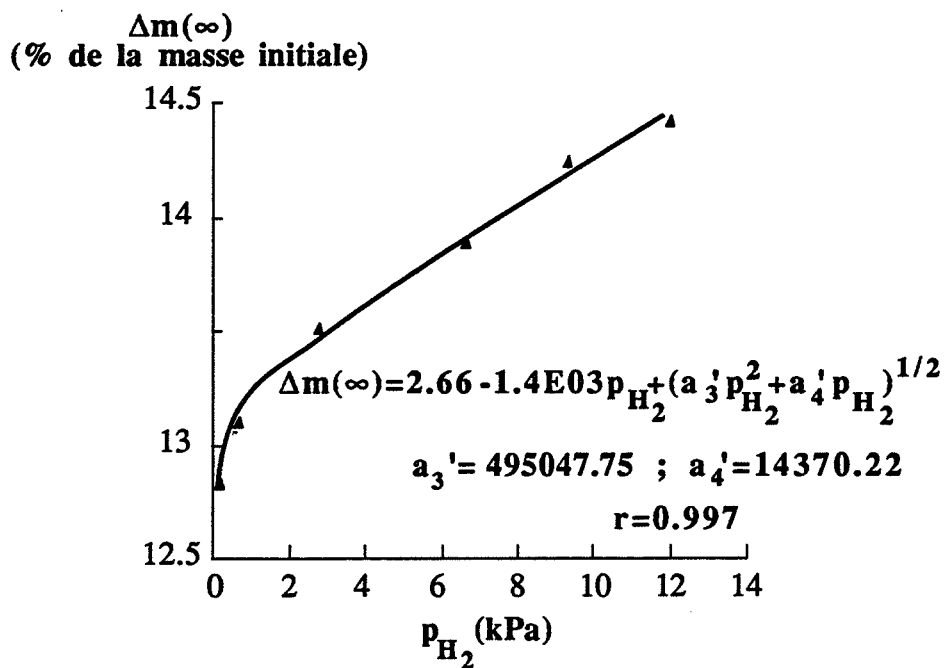


Figure III.17c. : courbe calculée ($a_1' = 2,66$ et $a_2' = 1,4 \cdot 10^3$) et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) - CAS N°5 -.

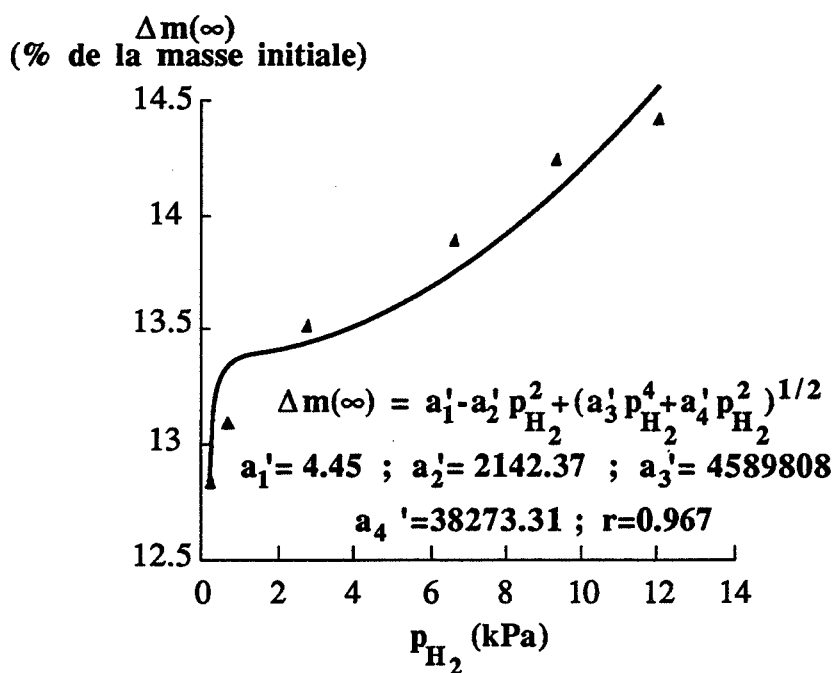


Figure III.18a. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) ; (en fonction de p_{CH_4} voir figure III.17a.) - CAS N°6 -.

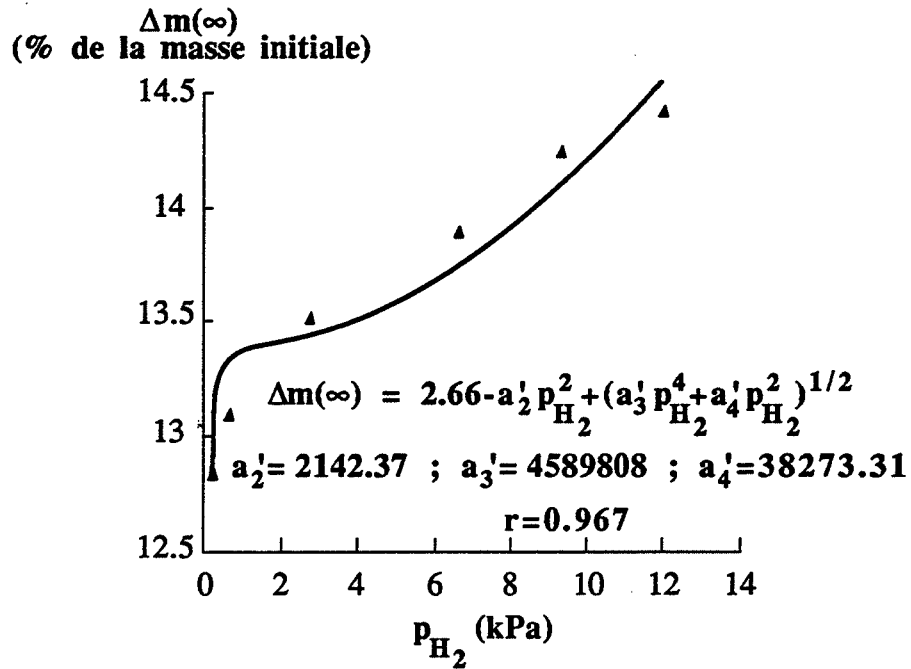


Figure III.18b. : courbe calculée ($a'_1 = 2,66$) et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) ; (en fonction de p_{CH_4} voir figure III.17a.) - CAS N°6 -.

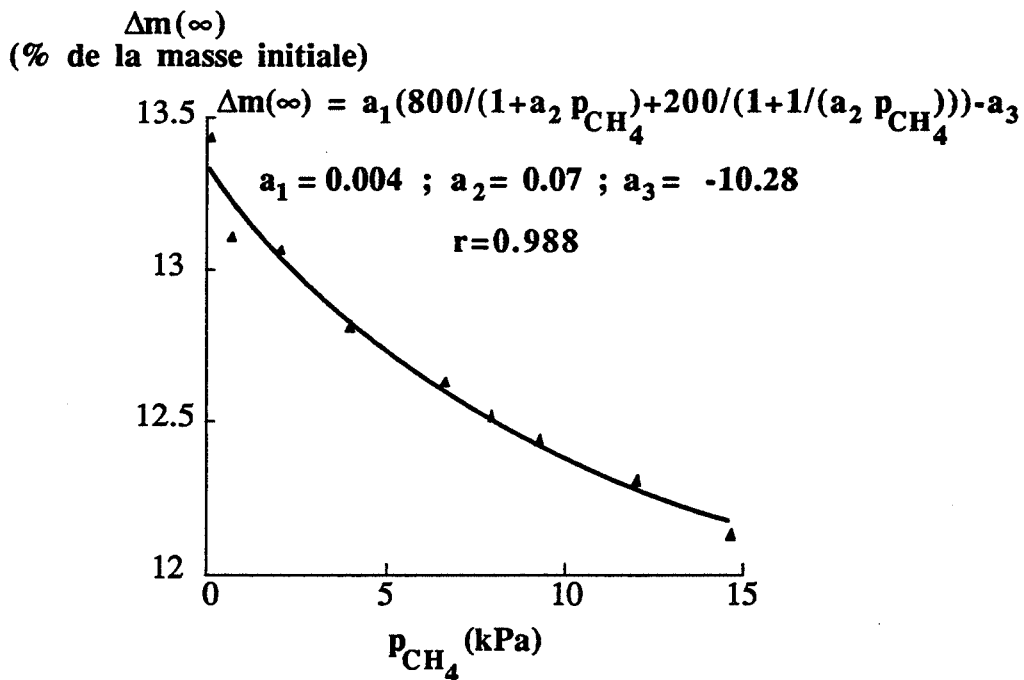


Figure III.19a. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{CH_4} ($p_{H_2} = 0,67$ kPa) - CAS N°8 -.

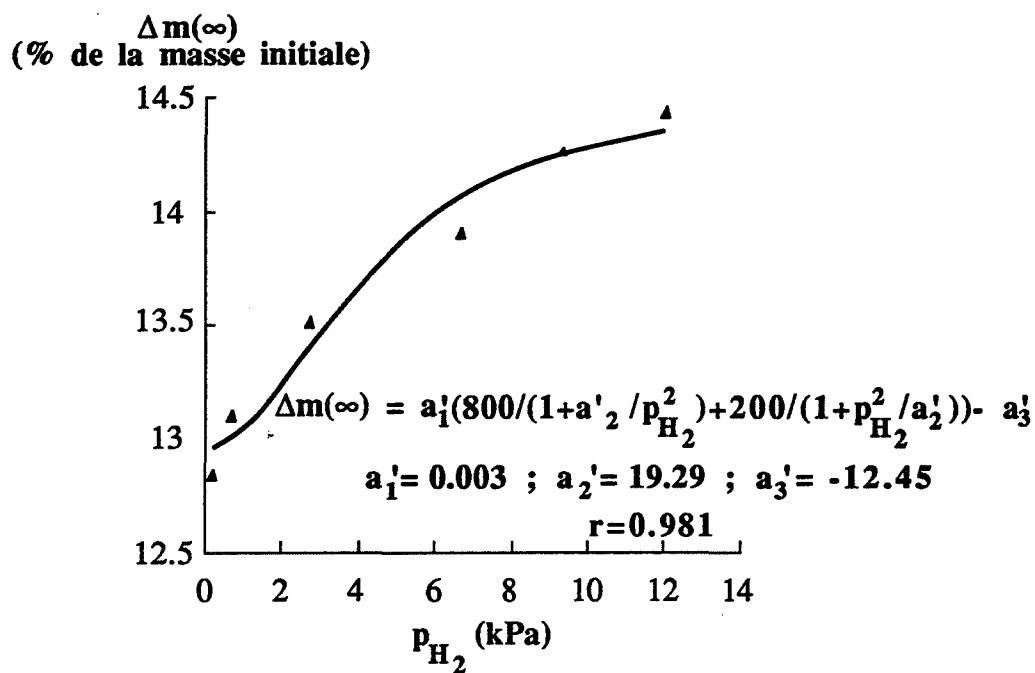


Figure III.19b. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) - CAS N°8 -.

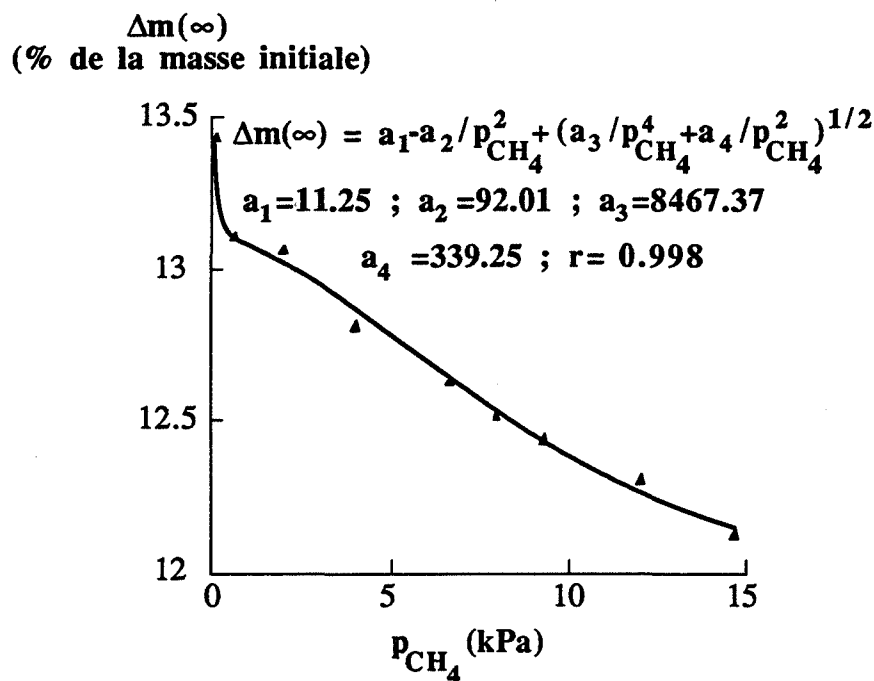


Figure III.20a. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{CH_4} ($p_{H_2} = 0,67$ kPa) - CAS N°10 -.

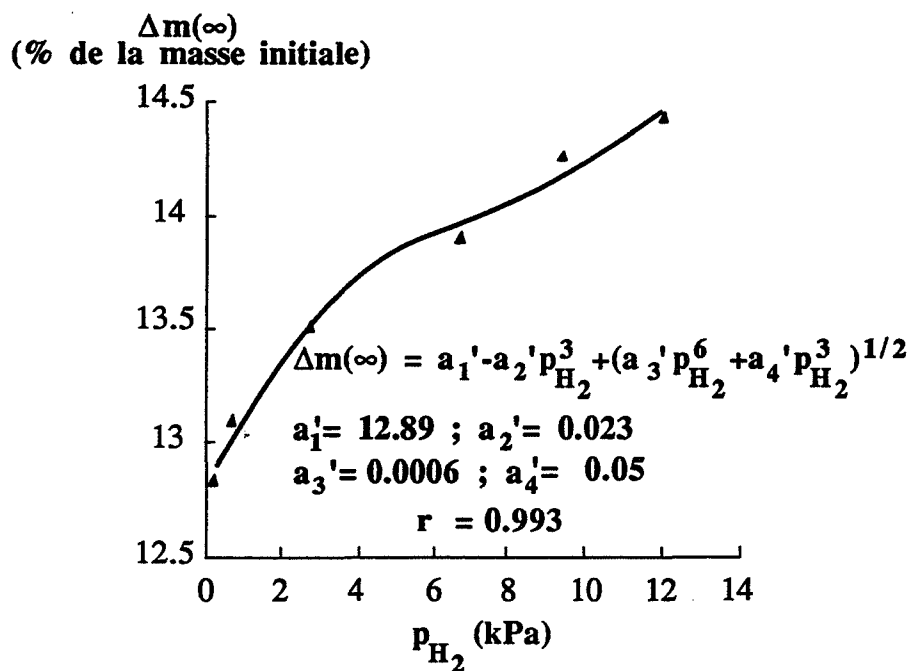


Figure III.20b. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) - CAS N°10 -.

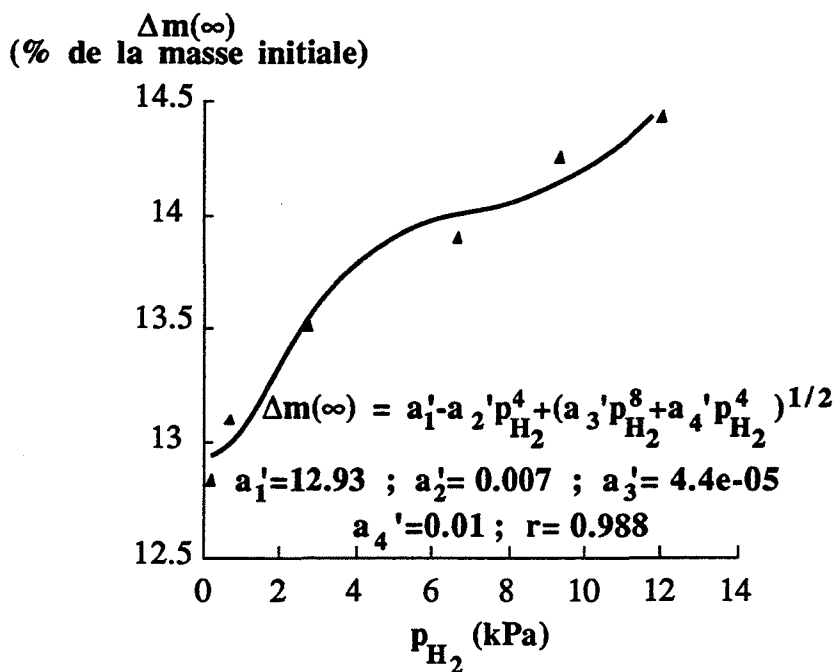


Figure III.21. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) ; (en fonction de p_{CH_4} voir figure III.20a.) - CAS N°11 -.

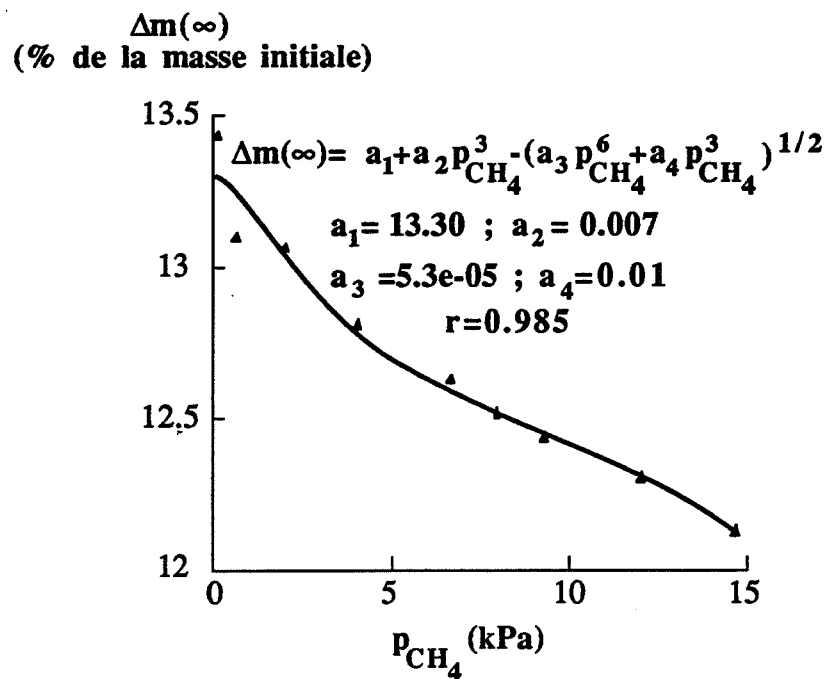


Figure III.22a. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{CH_4} ($p_{H_2} = 0,67$ kPa) - CAS N°12 -.

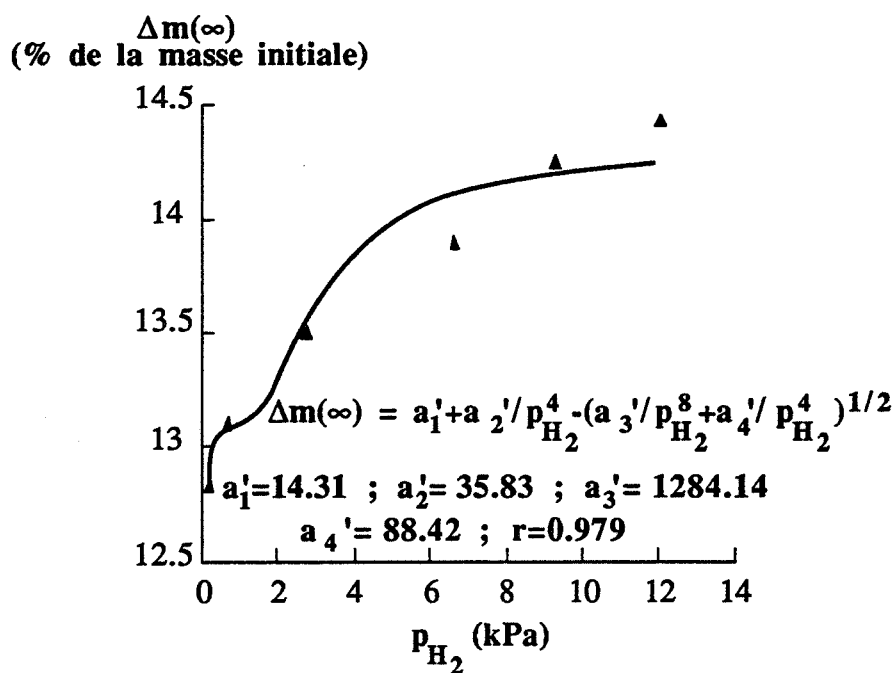


Figure III.22b. : courbe calculée et points expérimentaux $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67$ kPa) - CAS N°12 -.

Dans le cas n° 5, l'expression de $\Delta m (\infty)$ s'écrit :

$$\Delta m (\infty) = 100 \left[8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{7}{4} A^2 \frac{p_{H_2}}{p_{CH_4}} + \frac{7}{4} \sqrt{A^4 \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}^2} + 8 s_0 A^2 \frac{p_{H_2}}{p_{CH_4}}} \right] \quad (3)$$

$$\text{avec : } A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}}$$

Pour p_{H_2} constant, cette fonction est de la forme :

$$\Delta m (\infty) = a_1 - \frac{a_2}{p_{CH_4}} + \sqrt{\frac{a_3}{p_{CH_4}^2} + \frac{a_4}{p_{CH_4}}}$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } a_1 &= 800 s_0 - 1600 \sigma_0 \\ a_2 &= \frac{700}{4} A^2 p_{H_2} \\ a_3 &= a_2^2 \\ a_4 &= \left(\frac{700}{4}\right)^2 8 s_0 A^2 p_{H_2} \end{aligned}$$

Pour p_{CH_4} constant, elle est de la forme :

$$\Delta m (\infty) = a_1 - a_2 p_{H_2} + \sqrt{a_3 p_{H_2}^2 + a_4 p_{H_2}}$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } a_1 &= 800 s_0 - 1600 \sigma_0 \\ a_2 &= \frac{700}{4} \frac{A^2}{p_{CH_4}} \\ a_3 &= a_2^2 \\ a_4 &= \left(\frac{700}{4}\right)^2 8 s_0 \frac{A^2}{p_{CH_4}} \end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres d'ajustement a_i et a_i' ($i = 1, \dots, 4$) doivent donc vérifier les conditions suivantes :

* à pression partielle d'hydrogène constante (figure III.17a.) :

$$a_3 = a_2^2$$

et :

$$a_4 = \frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$$

* à pression partielle de méthane constante (figure III.17b.) :

$$a_3 = a_2^2$$

et :

$$a_4 = \frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$$

et d'autre part :

$$a_1 = a_1 \quad ; \quad \frac{a_2}{P_{H_2}} = a_2 P_{CH_4} \quad ; \quad \frac{a_4}{P_{H_2}} = a_4 P_{CH_4}$$

Il est possible de connaître la valeur de s_0 , nombre de moles de groupements méthyle présents initialement dans le précurseur par gramme par un résultat d'analyse élémentaire. Le pourcentage massique de carbone dans le précurseur donné par l'analyse est 20,7 %. La valeur de s_0 vaut donc :

$$s_0 = \frac{0,207}{12} = 1,73.10^{-2} \text{ mol/g de précurseur.}$$

Le résultat de cette vérification est donné dans le tableau III.10. :

a_1	2,66					a_1	2,99
a_2	646,16	$\frac{a_2}{P_{H_2}}$	$9,6.10^2$	$4,7.10^2$	$a_2 P_{CH_4}$	a_2	703,49
a_2^2	$4,2.10^5$					a_2^2	$4,9.10^5$
a_3	$4,2.10^5$					a_3	$4,9.10^5$
$\frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$	$1,6.10^4$					$\frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$	$1,7.10^4$
a_4	$1,3.10^4$	$\frac{a_4}{P_{H_2}}$	$2,0.10^4$	$1,0.10^4$	$a_4 P_{CH_4}$	a_4	$1,4.10^4$

Tableau III.10. : modélisation thermodynamique, cas n° 5, vérification de la concordance entre les valeurs des paramètres trouvés par l'ajustement.

Les conditions $a_3 = a_2^2$ et $a_3' = a_2'^2$ sont vérifiées, ainsi que :

$$a_4 = \frac{700}{4} a_2 (8 s_0) \text{ et } a_4' = \frac{700}{4} a_2' (8 s_0)$$

Toutefois, le paramètre a_1' n'est pas tout à fait égal au paramètre a_1 , de même $a_2' p_{CH_4}$ et $a_4' p_{CH_4}$ sont différents de a_2/p_{H_2} et a_4/p_{H_2} respectivement.

Néanmoins, si l'on recalcule la courbe en fonction de p_{H_2} en fixant les paramètres a_1' et a_2' aux valeurs respectives 2,66 et $1,4 \cdot 10^3$ de manière à avoir l'égalité " $a_1' = a_1$ " et " $a_2' p_{CH_4} = a_2/p_{H_2}$ ", on obtient le résultat de la figure III.17c.. La nouvelle valeur de a_3' vérifie toujours approximativement la condition " $a_3' = a_2'^2$ " (égal à $1,96 \cdot 10^6$), de même, la nouvelle valeur de a_4' est toujours égale à :

$$\frac{700}{4} a_2' (8 s_0) \quad (\text{de l'ordre de } 3,4 \cdot 10^4).$$

La condition :

$$a_4' p_{CH_4} = \frac{a_4}{p_{H_2}}$$

est maintenant elle aussi vérifiée ($a_4' p_{CH_4} = 2,0 \cdot 10^4$).

Un raisonnement identique s'applique au cas n° 6. L'expression mathématique de $\Delta m(\infty)$ trouvée s'écrit :

$$\Delta m(\infty) = 100 \left(8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{3}{2} B^2 \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} + \frac{3}{2} \sqrt{B^4 \frac{p_{H_2}^4}{p_{CH_4}^2} + 8 s_0 B^2 \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}}} \right)$$

$$\text{avec } B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}$$

Pour p_{H_2} constant, cette fonction est de la forme :

$$\Delta m(\infty) = a_1 - \frac{a_2}{p_{\text{CH}_4}} + \sqrt{\frac{a_3}{p_{\text{CH}_4}^2} + \frac{a_4}{p_{\text{CH}_4}}} \quad (\text{identique au cas n° 5})$$

avec : $a_1 = 800 s_0 - 1600 \sigma_0$

$$a_2 = \frac{300}{2} B^2 p_{\text{H}_2}^2$$

$$a_3 = a_2^2$$

$$a_4 = \left(\frac{300}{2}\right)^2 8 s_0 B^2 p_{\text{H}_2}^2 = \frac{300}{2} a_2 (8 s_0), \text{ les paramètres d'ajustement.}$$

Pour p_{CH_4} constant, elle est de la forme :

$$\Delta m(\infty) = a_1 - a_2' p_{\text{H}_2}^2 + \sqrt{a_3' p_{\text{H}_2}^4 + a_4' p_{\text{H}_2}^2}$$

avec : $a_1' = 800 s_0 - 1600 \sigma_0$

$$a_2' = \frac{300}{2} \frac{B^2}{p_{\text{CH}_4}}$$

$$a_3' = a_2'^2$$

$$a_4' = \left(\frac{300}{2}\right)^2 8 s_0 \frac{B^2}{p_{\text{CH}_4}} = \frac{300}{2} a_2' (8 s_0), \text{ les paramètres d'ajustement.}$$

Les conditions à vérifier entre les paramètres obtenus sont les suivantes :

* à pression partielle d'hydrogène constante (figure III.17a.) :

$$\begin{aligned} a_3 &= a_2^2 \\ \text{et :} \\ a_4 &= \frac{300}{2} a_2 (8 s_0) \end{aligned}$$

(conditions déjà considérées dans le cas n° 5, cf. Tableau III.10).

* à pression partielle de méthane constante (figure III.18a.) :

$$\begin{aligned} a_3' &= a_2'^2 \\ \text{et :} \\ a_4' &= \frac{300}{2} a_2' (8 s_0) \end{aligned}$$

et d'autre part :

$$\dot{a}_1 = \dot{a}_1 \quad ; \quad \frac{\dot{a}_2}{P_{H_2}} = \dot{a}_2 P_{CH_4} \quad ; \quad \frac{\dot{a}_4}{P_{H_2}} = \dot{a}_4 P_{CH_4}$$

Le résultat de cette vérification est donné dans le tableau III.11. :

\dot{a}_1	2,66					\dot{a}_1	4,45
\dot{a}_2	646,16	$\frac{\dot{a}_2}{P_{H_2}}$	$1,4.10^3$	$1,4.10^3$	$\dot{a}_2 P_{CH_4}$	\dot{a}_2	2142,37
\dot{a}_2^2	$4,2.10^5$					\dot{a}_2^2	$4,6.10^6$
\dot{a}_3	$4,2.10^5$					\dot{a}_3	$4,6.10^6$
$\frac{300}{2} \dot{a}_2 (8 s_0)$	$1,3.10^4$					$\frac{300}{2} \dot{a}_2 (8 s_0)$	$4,4.10^4$
\dot{a}_4	$1,3.10^4$	$\frac{\dot{a}_4}{P_{H_2}}$	$3,0.10^4$	$2,6.10^4$	$\dot{a}_4 P_{CH_4}$	\dot{a}_4	$3,8.10^4$

Tableau III.11. : modélisation thermodynamique, cas n° 6, vérification de la concordance entre les valeurs des paramètres trouvés par l'ajustement.

Toutes les conditions sont vérifiées à l'exception d'une seule : $\dot{a}_1 = \dot{a}_1$. Toutefois, si l'on recalcule la courbe en fonction de P_{H_2} en fixant \dot{a}_1 à la valeur 2,66, on obtient le résultat présenté sur la figure III.18b..

Toutes les conditions sont alors vérifiées :

$$\begin{aligned} \dot{a}_1 &= \dot{a}_1 = 2,66 \\ \dot{a}_2^2 \text{ (égal à } 4,6.10^6) &= \dot{a}_3 \text{ (égal à } 4,6.10^6) \\ \dot{a}_2 P_{CH_4} \text{ (égal à } 1,4.10^3) &= \frac{\dot{a}_2}{P_{H_2}} \text{ (égal à } 1,4.10^3) \\ \dot{a}_4 \text{ (égal à } 4,6.10^4) &\approx \frac{300}{2} \dot{a}_2 (8 s_0) \text{ (égal à } 4,4.10^4) \\ \dot{a}_4 P_{CH_4} \text{ (égal à } 3,1.10^4) &\approx \frac{\dot{a}_4}{P_{H_2}} \text{ (égal à } 3,0.10^4) \end{aligned}$$

Les deux cas n° 5 et n° 6 rendent compte tous les deux convenablement des résultats expérimentaux. Cependant, le cas n° 5 apparaît être le meilleur de par le coefficient de corrélation relatif à l'ajustement de la courbe $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} , égal à 0,993 pour le cas n° 5 (cf. figure III.17c.) et à 0,958 seulement pour le cas n° 6 (cf. figure III.18b.).

Le modèle thermodynamique proposé est validé par le bon accord entre tous les paramètres ajustés.

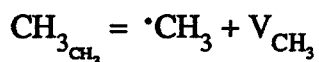
En outre, le paramètre a_1 déterminé par l'ajustement permet le calcul du nombre de sites d'adsorption σ de CH_4 ; $a_1 \approx 2,7 = 800 s_0 - 1600 \sigma_0$. Comme $s_0 \approx 1,73 \cdot 10^{-2}$ mol/g, $\sigma_0 = 7 \cdot 10^{-3}$ mol/g, soit $7 \cdot 10^{-6}$ mole. m^{-2} de surface.

III.2.4. Conclusion

Cette première partie de l'étude de la "minéralisation" a consisté à interpréter les paliers de perte de masse atteints en fin de calcination à 823 K sous des pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées. Le modèle thermodynamique composé de onze réactions équilibrées indépendantes permet de représenter la variation continue de la composition du précurseur au cours de son évolution. A l'aide des éléments de structure considérés, ce modèle reflète correctement les résultats expérimentaux observés sur les résidus de calcination à savoir une teneur en carbone variable, l'existence de doubles liaisons carbone-carbone et de liaisons silicium-hydrogène.

Il convient de préciser toutefois que ce modèle n'est pas unique et fait intervenir certaines espèces dont l'existence n'a pas été prouvée explicitement. Ainsi, les doubles liaisons carbone-carbone notées ($CHCH_3$, $CHCH_3$) peuvent être contestées. Nous ne sommes pas en mesure de démontrer que les atomes de carbone engagés dans ces liaisons sont liés à des atomes de silicium. Il pourrait s'agir tout aussi bien d'atomes de carbone non liés à la chaîne polymérique. Ce type de carbone proviendrait de recombinaison de radicaux libres tels que

$\cdot CH_3$, espèce radicalaire dont nous avons omis l'existence dans notre modèle. Il apparaît clairement ici que de nombreuses autres réactions pourraient être considérées. Les calculs montrent qu'en ajoutant une réaction du type :



et en remplaçant les réactions R7 et R8 par respectivement :



on obtient pour les cas de prépondérance n° 1, n° 2, n° 3, n° 5, n° 6, n° 7 et n° 9 des expressions de $\Delta m(\infty)$ en fonction de p_{H_2} et p_{CH_4} similaires à celles écrites dans le tableau III.9.. Les cas de prépondérance n° 4, n° 8, n° 10, n° 11 et n° 12 ne constituent pas des représentations

convenables de l'expérience. Ainsi, la modification apportée dans le modèle conduirait aux mêmes résultats que précédemment. Des techniques de caractérisation (in situ) complémentaires seraient nécessaires pour déterminer quelle espèce est réellement prépondérante.

De même, l'adsorption du méthane à la surface des micropores n'est pas démontrée expérimentalement. Toutefois, cette hypothèse permet d'expliquer le dégagement d'hydrogène persistant jusqu'à 1773 K (cf. II.2.1.). En effet, il est probable que les molécules de méthane adsorbées réagissent à plus haute température avec le solide en réintégrant le réseau. De ce fait, il ne se produit pas de perte de carbone mais uniquement une perte d'hydrogène.

L'approximation conduisant à la meilleure représentation de l'expérience est de considérer les espèces $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$, V_{CH_3} et $\text{CH}_4 - \sigma$ comme prépondérantes vis-à-vis des autres éléments de structure. Elle est réaliste dans la mesure où les résidus de calcination à 823 K sont encore très riches en hydrogène (résultat vérifié par l'analyse élémentaire). En outre, si $\text{CH}_4 - \sigma$ est en quantité négligeable, les pertes de masse $\Delta m(\infty)$ prévues par le modèle seraient beaucoup plus élevées qu'elles ne le sont réellement.

L'intérêt de ce modèle est de prévoir les variations des concentrations des différents éléments de structure dans le solide "minéralisé" avec la température, par le biais des constantes d'équilibre, et les pressions partielles d'hydrogène et de méthane. Les expressions de ces concentrations, dans l'approximation $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$ et V_{CH_3} , espèces prépondérantes, sont données en Annexe VI.

Les figures III.23. à III.32. montrent le sens de variation de ces fonctions avec p_{H_2} et p_{CH_4} , en maintenant respectivement les pressions partielles de méthane et d'hydrogène

constantes (égales à 0,67 kPa). Les concentrations des espèces CH_3CH_3 , $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$,

$\cdot\text{CH}_{(\text{CH}_3)_2}$, $\text{CH}_{(\text{CH}_3)_3}$, $\cdot\text{C}_{(\text{CH}_3)_3}$, $\text{C}_{(\text{CH}_3)_4}$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$ diminuent lorsque l'on augmente la pression partielle d'hydrogène (à pression partielle de méthane constante) ; elles augmentent lorsque l'on augmente la pression partielle de méthane (à pression partielle d'hydrogène constante). Celles des espèces V_{CH_3} et HCH_3 ont un sens de variation opposé, justifié par le fait que l'espèce V_{CH_3} est formée par la réaction R7 simultanément avec le méthane. L'augmentation de la pression partielle de méthane déplace donc l'équilibre R7 vers la gauche et entraîne une diminution de $[\text{V}_{\text{CH}_3}]$. L'équilibre R9 se trouve alors déplacé vers la gauche causant une diminution de $[\text{HCH}_3]$.

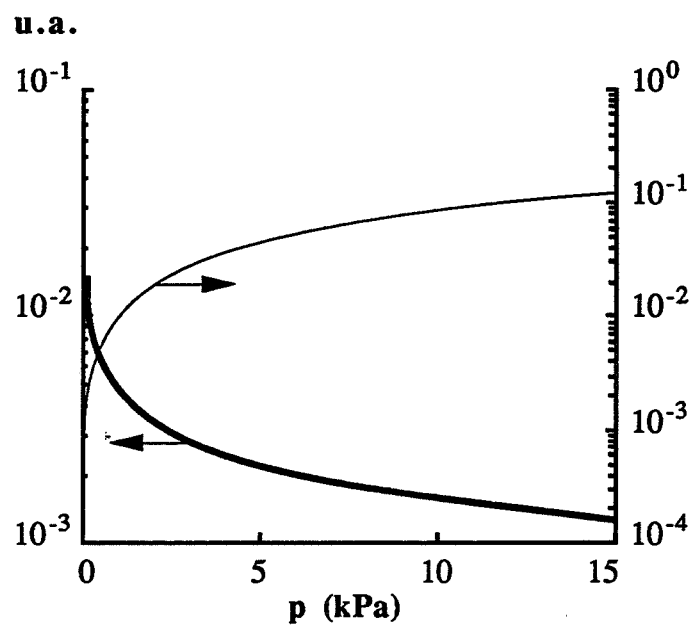


Figure III.23. : variations de $K_1\sqrt{K_2K_7K_{10}}[CH_3CH_3]$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---) .

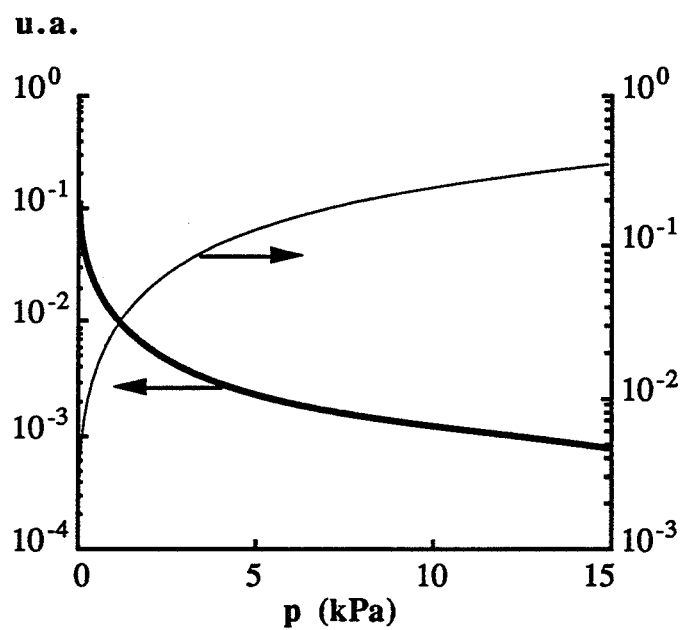


Figure III.24. : variations de $K_7[CH_2CH_3]$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---) .

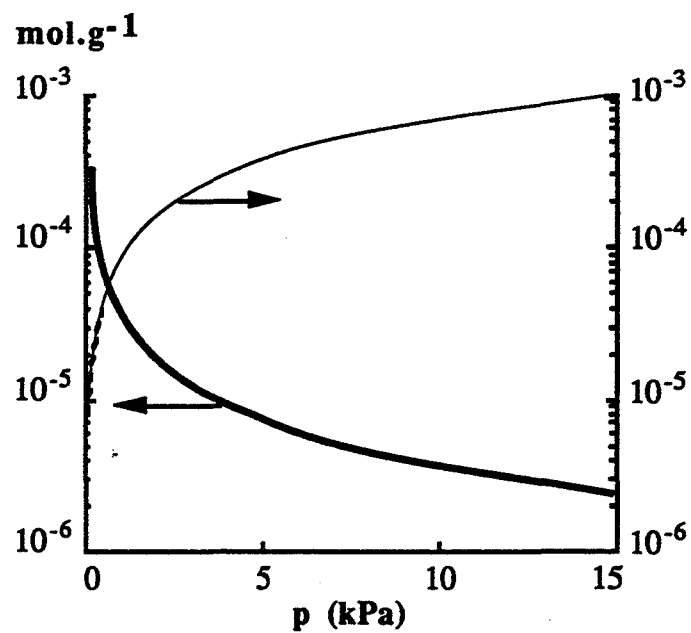


Figure III.25. : variations de $[CH_2(CH_3)_2]$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---) .

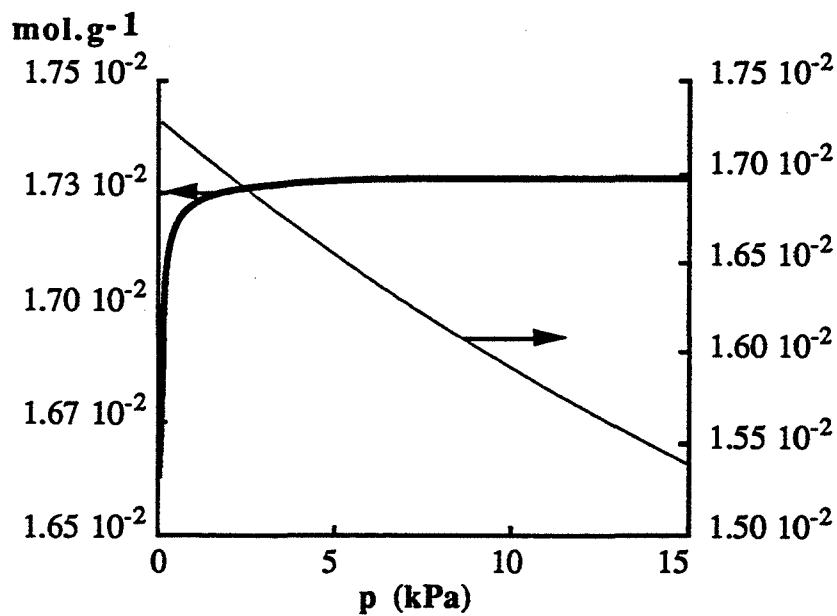


Figure III.26. : variations de $[VCH_3]$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---) .

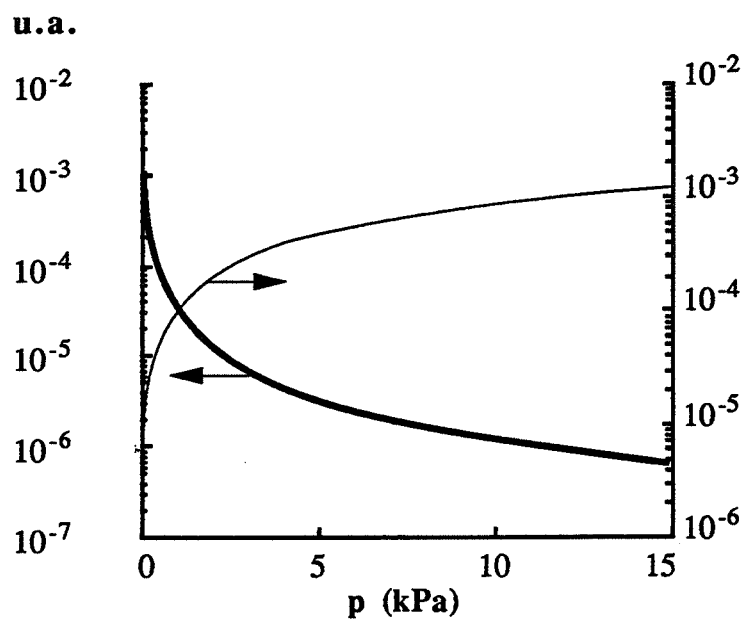


Figure III.27. : variations de $[\bullet\text{CH}(\text{CH}_3)_2] / K_3\sqrt{K_{10}}$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---).

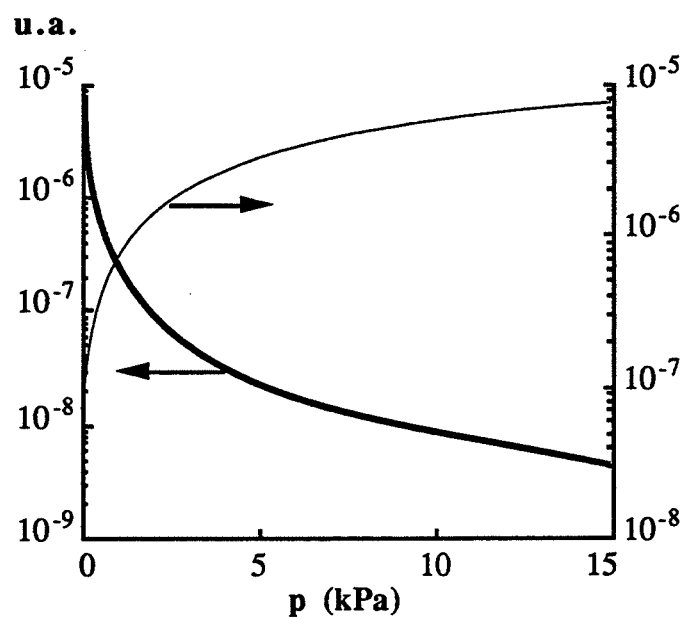


Figure III.28. : variations de $[\text{CH}(\text{CH}_3)_3] / K_3K_4\sqrt{K_2K_7K_{10}}$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---).

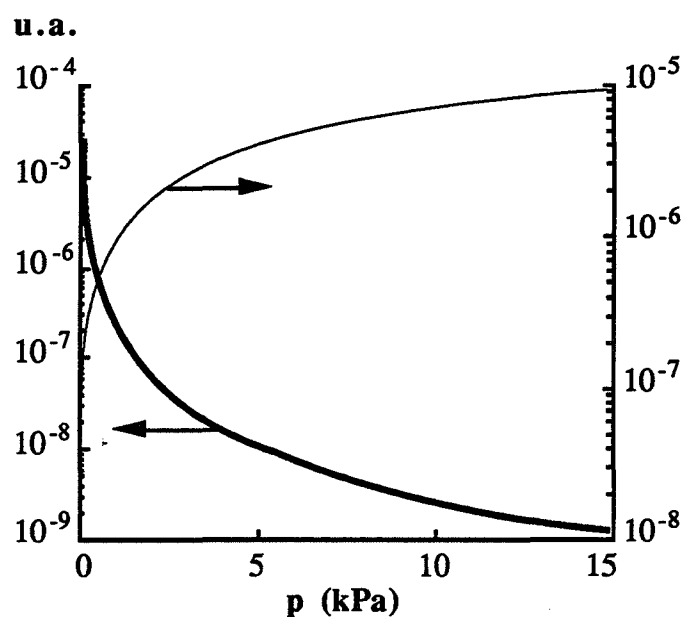


Figure III.29. : variations de $[C(CH_3)_3] / K_3K_4K_5K_{10}\sqrt{K_2K_7}$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---) .

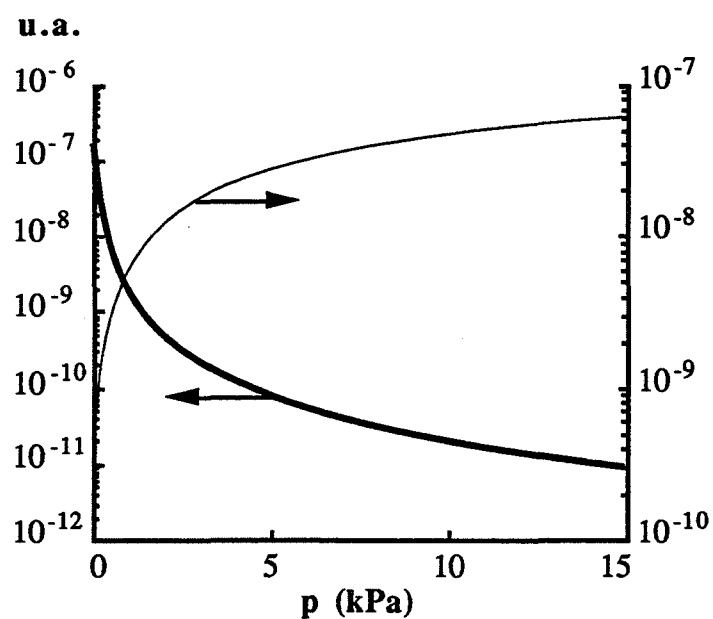


Figure III.30. : variations de $[C(CH_3)_4] / K_2K_3K_4K_5K_6K_7K_{10}$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (---) .

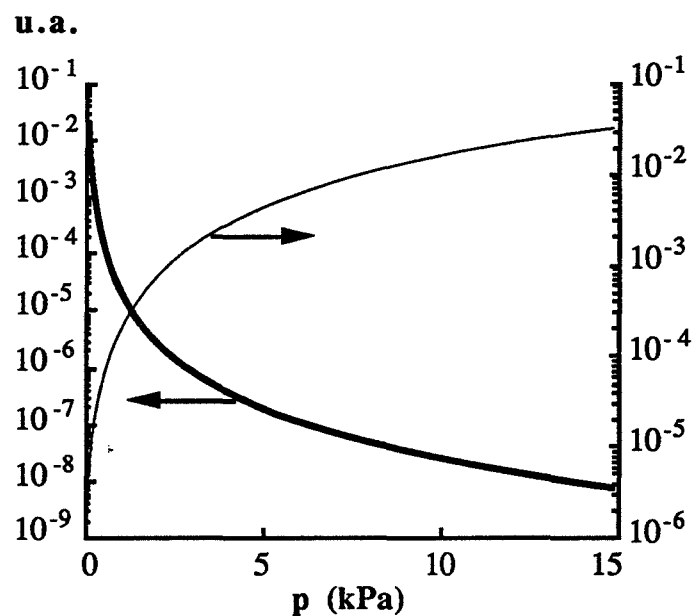


Figure III.31. : variations de $[(CH_3)_2CHCH_3] K_2K_7 / K_8$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (—) .

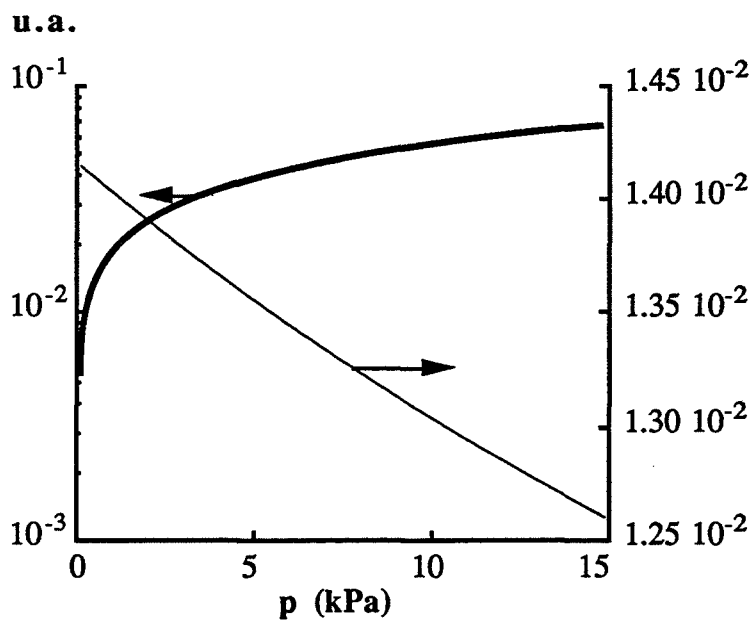


Figure III.32. : variations de $[HCH_3] \sqrt{K_{10}} / K_9$ avec p_{H_2} (—) et p_{CH_4} (—) .

Ce modèle thermodynamique repose finalement sur le principe que le solide amorphe, après "minéralisation", est une solution solide de plusieurs constituants (CH_{3CH_3} , $\cdot\text{CH}_{2\text{CH}_3}$, etc...) dont les concentrations varient suivant l'atmosphère de calcination. Cette idée laisse entrevoir la possibilité d'obtenir à 823 K plusieurs échantillons amorphes de composition différente.

La deuxième partie de l'étude de la "minéralisation" consiste maintenant en l'étude cinétique de la transformation. Le modèle thermodynamique précédent rend compte des différents états d'équilibre atteints en fin de calcination. Le modèle cinétique recherché, lui devrait interpréter les courbes de perte de masse ou de vitesse de perte de masse en fonction du temps obtenues expérimentalement conduisant à ces états d'équilibre. Il fournirait ainsi un mécanisme de la "minéralisation". Le modèle cinétique doit évidemment inclure, aux limites, le modèle thermodynamique.

III.3. Etude cinétique de la "minéralisation"

Cette partie présente dans un premier temps les bases de la modélisation cinétique et établit la loi cinétique qui régit la transformation. La résolution est ensuite effectuée au moyen de plusieurs hypothèses dont nous discuterons. Le but recherché maintenant est d'explicitier la loi d'évolution de la perte de masse ou de sa vitesse en fonction du temps et des pressions partielles d'hydrogène et de méthane.

Le dernier stade de l'étude est bien évidemment la validation du mécanisme proposé. Les courbes expérimentales utilisées à cette fin seront les courbes de perte de masse en fonction du temps obtenues pour différentes compositions en hydrogène et méthane de l'atmosphère de calcination, représentées sur les figures III.1. et III.2. ou encore les courbes de vitesse de perte de masse en fonction du temps.

III.3.1. Bases de la modélisation

Plusieurs hypothèses se déduisent des observations réalisées jusqu'ici. Le chapitre II montre que la perte de masse mesurée au cours de la "minéralisation" correspond au dégagement de méthane essentiellement ; la production d'hydrogène est négligeable en terme de perte de masse. L'étude texturale présentée dans le paragraphe III.1.5. révèle l'existence d'une microporosité toujours importante dans les résidus de calcination à 823 K pendant cent quatre-vingt minutes. Le diamètre des micropores, de l'ordre de 0,6 nanomètre, laisse supposer des phénomènes de diffusion des gaz non instantanés en plus de l'adsorption du méthane déjà prise en compte. En raison de la faible taille des molécules d'hydrogène comparativement à celles de méthane, leur diffusion sera considérée très rapide. Ainsi, seule la diffusion du méthane sera prise en compte dans la description des phénomènes.

L'analyse par microscopie électronique à balayage du précurseur polysilazane (cf. I.3.) montre une morphologie de grains quelconque. La mise en équation du problème nécessite

toutefois de choisir une géométrie. L'hypothèse de sphéricité traduit de façon statistique l'ensemble des diverses formes de grains.

Le solide sera supposé être constitué de N grains sphériques de même rayon noté a. Il constitue en outre un sous-système homogène comme ceci a déjà été avancé dans le paragraphe III.2. pour l'étude thermodynamique.

De plus, il est indispensable de supposer que les grains ont le même comportement au cours du temps pour pouvoir raisonner sur un seul. Ceci est plausible puisque le modèle ne fait intervenir aucun changement de phase ou germination qui sont les causes de comportements différents des grains. L'ensemble de ces hypothèses permet de relier la vitesse de perte de masse aux phénomènes se produisant dans le solide. En effet, elle correspond au courant de diffusion du méthane sortant des grains.

La surface à travers laquelle le méthane diffuse au rayon r égal à a est supposée être la surface des grains. En raison du grand volume microporeux, on considère que la diffusion se produit dans la totalité du volume du grain.

La relation (4) suivante peut donc être écrite :

$$-\frac{dm}{dt} = -D \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{C}{V} \right) \right)_{r=a} 4 \pi a^2 M_{CH_4} N \quad (4)$$

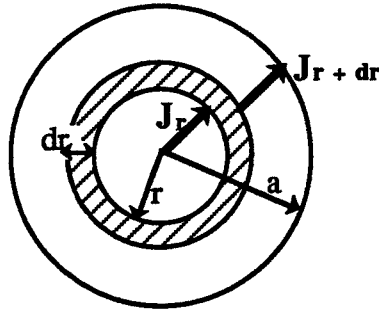
dans laquelle la masse du solide est notée m (exprimée en gramme), le coefficient de diffusion du méthane, D (exprimé en $m^2 \cdot min^{-1}$). La concentration du méthane diffusant dans un grain (noté CH_{4i} par opposition avec le méthane CH_{4e} présent dans l'atmosphère de réaction) est notée C (exprimée en $mol \cdot g^{-1}$), le rayon des grains noté a est exprimé en mètres. M_{CH_4} représente la masse molaire du méthane en $g \cdot mol^{-1}$, V, le volume microporeux du solide en $m^3 \cdot g^{-1}$ (supposé constant) et N est le nombre de grains. Le flux de diffusion (J_r) radial est calculé par la 1ère loi de Fick en géométrie sphérique :

$$J_r = -D \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{C}{V} \right) \right)$$

Cette relation fournit une expression de la vitesse de perte de masse. Pour cela, il est nécessaire de connaître le profil de concentration C dans le grain en fonction du temps. L'écriture du bilan de matière pour l'espèce CH_{4i} entre les rayons r et r + dr dans un grain, appelé également loi fondamentale de la cinétique est à la base du calcul de la fonction C (t, r).

III.3.1.1. Loi fondamentale de la cinétique appliquée au méthane

Un grain peut être représenté à l'aide du schéma suivant :



J_r et J_{r+dr} représentent le flux de diffusion de CH_4 à r et $r+dr$ respectivement.

Le bilan de matière dans la tranche dr à l'instant t s'écrit :

nombre de moles entrant à r par diffusion	+	nombre de moles produites par réaction dans le volume compris entre r et $r+dr$	=	nombre de moles sortant à $r+dr$ par diffusion	+	accumulation dans le volume compris entre r et $r+dr$
---	---	---	---	--	---	---

Soit :

$$J_r 4 \pi r^2 + \frac{v}{V} 4 \pi r^2 dr = J_{r+dr} 4 \pi (r+dr)^2 + \frac{\partial n}{\partial t} \quad (5)$$

où v est la vitesse spécifique de formation du méthane par unité de masse de précurseur, n , un nombre de moles de méthane, et D le coefficient de diffusion du méthane CH_4 .

Par application de la formule des accroissements finis, il vient :

$$J_{r+dr} = J_r + \frac{\partial J_r}{\partial r} dr$$

La relation (5) s'écrit alors :

$$J_r 4 \pi r^2 + \frac{v}{V} 4 \pi r^2 dr = \left(J_r + \frac{\partial J_r}{\partial r} dr \right) 4 \pi (r+dr)^2 + \frac{\partial n}{\partial t}$$

En ne conservant que les termes du premier ordre, et en remarquant que :

$$\frac{n}{\left(\frac{4 \pi r^2 dr}{V} \right)} = C$$

la relation (6) est obtenue :

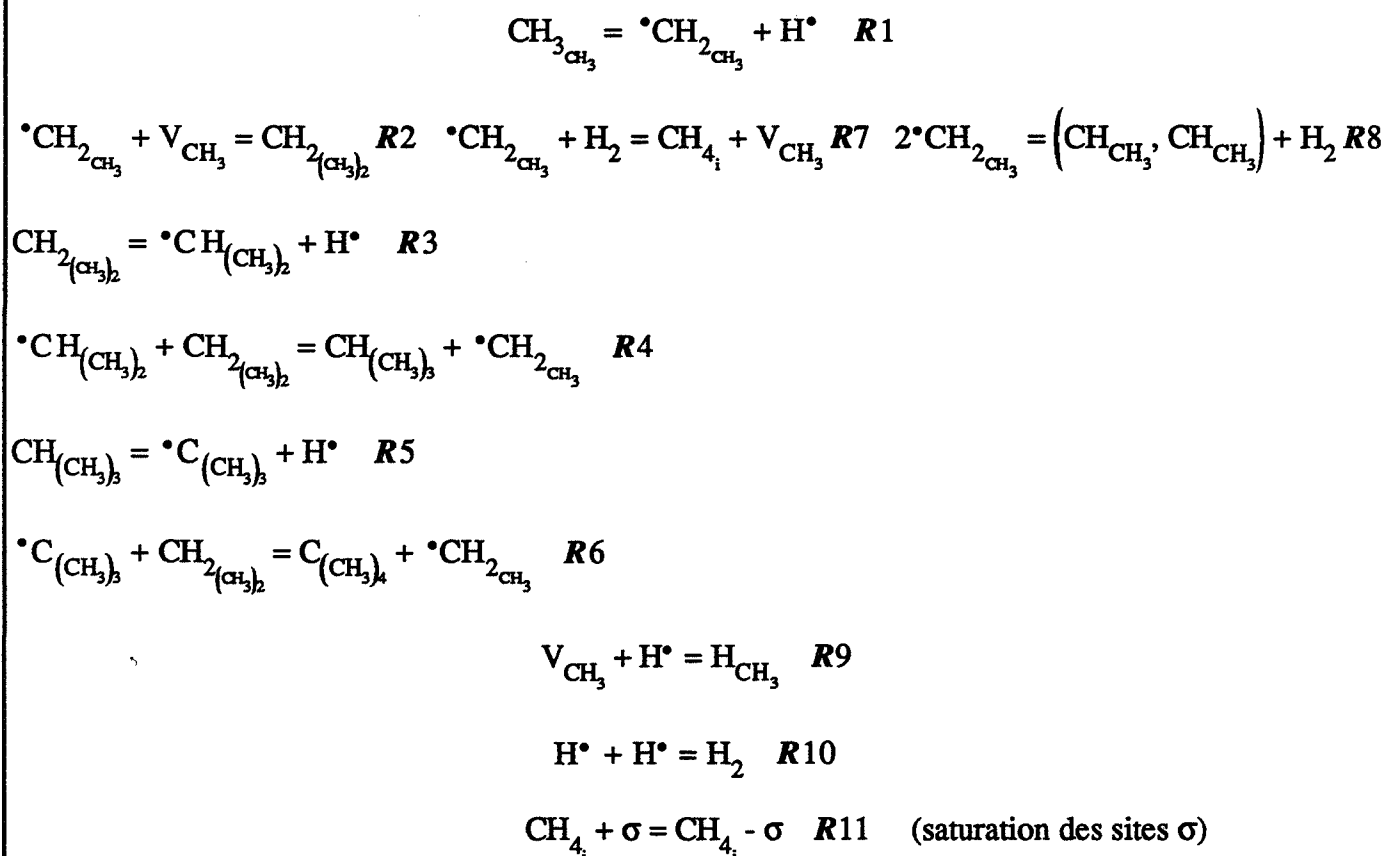
$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + v = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6)$$

La résolution de l'équation (6) est réalisable à condition de connaître l'expression explicite de v en fonction de C .

III.3.1.2. Expression de la vitesse spécifique de formation de l'espèce CH_{4i}

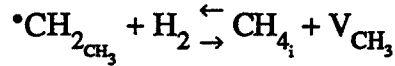
Seule l'écriture d'un modèle physico-chimique fournit une expression pour v . Les réactions chimiques à considérer peuvent être celles décrites dans l'étude thermodynamique (cf. III.2.1.), puisque y figurent tous les intermédiaires réactionnels. Elles peuvent être assimilées à des étapes élémentaires. De ce fait, le modèle thermodynamique est inclus dans le mécanisme réactionnel.

L'ensemble des réactions chimiques proposé pour décrire la transformation est donc le suivant :



La première possibilité (la plus simple) est d'utiliser la méthode du processus limitant en considérant une étape limitante (la plus lente) parmi les onze ci-dessus. Les constantes de

vitesse des autres réactions sont supposées infinies ; elles sont donc à l'équilibre. L'étape limitante choisie est la réaction R7 (d'autres choix ont été tentés, celui-ci est le seul pour lequel on trouve une fonction de p_{H_2} et de C pour la vitesse v) :



Les autres réactions sont des réactions de formation ou de recombinaison d'espèces radicalaires ; elles peuvent être supposées plus rapides. L'expression de v peut se mettre sous la forme :

$$v = k_7 \left[\bullet CH_{2_{CH_3}} \right] p_{H_2} - k'_7 C \left[V_{CH_3} \right] \quad (7)$$

Outre les neuf relations d'équilibre, les deux équations dont nous disposons sont la conservation des sites méthyle (relation (1), § III.2.2.) et un bilan en carbone qui s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & \left[CH_{4_i} - \sigma \right] + \left[CH_{3_{CH_3}} \right] + \left[\bullet CH_{2_{CH_3}} \right] + \left[CH_{2_{(CH_3)_2}} \right] + \left[\bullet CH_{(CH_3)_2} \right] + \left[CH_{(CH_3)_3} \right] \\ & + \left[\bullet C_{(CH_3)_3} \right] + \left[C_{(CH_3)_4} \right] + 2 \left[\left(CH_{CH_3}, CH_{CH_3} \right) \right] + C + \frac{n_{CH_4}}{m_0} = s_0 \end{aligned} \quad (8)$$

où n_{CH_4} représente le nombre de moles de méthane qui sont sorties du grain entre les instants $t = 0$ et t , m_0 est la masse initiale de précurseur traité.

Le système nous permettant d'explicitier v se compose donc de douze équations (dix relations d'équilibre, loi de conservation des sites, bilan en carbone à treize inconnues (les concentrations des onze éléments de structure du solide, $[CH_{4_i}]$, égal à C et n_{CH_4}). Il n'existe donc pas de solution unique. Par contre, il est possible d'exprimer les différentes inconnues en fonction de deux d'entre elles, par exemple C et n_{CH_4} . Il en résulte une expression de v en

fonction de C et n_{CH_4} en remplaçant dans la relation (7), $\left[\bullet CH_{2_{CH_3}} \right]$ et $\left[V_{CH_3} \right]$ par leur expression respective en C et n_{CH_4} (noté par la suite n).

Afin de simplifier les calculs, une hypothèse de prépondérance d'espèces est posée dans les deux relations (1) et (8). Le choix de ces espèces est identique à celui déduit de l'étude thermodynamique, à savoir : $CH_{2_{(CH_3)_2}}$, V_{CH_3} , et $CH_{4_i} - \sigma$.

Les équations (1) et (8) simplifiées s'écrivent alors :

$$\begin{cases} (1 \text{ bis}) : 2 \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right] + \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right] = s_0 \\ (8 \text{ bis}) : \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right] + \frac{n}{m_0} = s_0 - \sigma_0 \end{cases}$$

σ_0 est la valeur de la concentration en CH_4 ; - σ , constante.

Les expressions de $\left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]$ et $\left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right]$ se déduisent facilement du système ainsi défini :

$$\begin{cases} \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right] = s_0 - \sigma_0 - \frac{n}{m_0} \\ \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right] = 2 \sigma_0 - s_0 + \frac{2n}{m_0} \end{cases}$$

L'expression de $\left[\cdot \text{CH}_2_{\text{CH}_3} \right]$ est reliée à celle de $\left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]$ par la constante d'équilibre K_2 :

$$K_2 = \frac{\left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]}{\left[\cdot \text{CH}_2_{\text{CH}_3} \right] \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right]}$$

L'expression de la vitesse v est ainsi obtenue :

$$v = \frac{k_7}{K_2} P_{\text{H}_2} \frac{s_0 - \sigma_0 - \frac{n}{m_0}}{2 \sigma_0 - s_0 + \frac{2n}{m_0}} - k_7' C \left(2 \sigma_0 - s_0 + \frac{2n}{m_0} \right)$$

Il est intéressant de remarquer que le rapport n/m_0 est égal au rapport $\Delta m(t)/100 M_{\text{CH}_4}$ où $\Delta m(t)$ est la perte de masse subie par le solide entre les instants 0 et t , assimilée au dégagement de méthane (exprimée en pourcentage).

L'expression (9) suivante est alors obtenue :

$$v = \frac{k_7}{K_2} P_{H_2} \frac{s_0 - \sigma_0 - \frac{\Delta m}{100 M_{CH_4}}}{\frac{2 \Delta m}{100 M_{CH_4}} + 2 \sigma_0 - s_0} - k_7 C \left(\frac{2 \Delta m}{100 M_{CH_4}} + 2 \sigma_0 - s_0 \right) \quad (9)$$

L'équation (6) aux dérivées partielles peut alors se mettre sous la forme :

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + A_1 \frac{s_0 - \sigma_0 - \frac{\Delta m}{100 M_{CH_4}}}{\frac{2 \Delta m}{100 M_{CH_4}} + 2 \sigma_0 - s_0} - A_2 \left(\frac{2 \Delta m}{100 M_{CH_4}} + 2 \sigma_0 - s_0 \right) C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (10)$$

où : $A_1 = k_7/K_2 P_{H_2}$, $A_2 = k_7$, $s_0 \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.g}^{-1}$
 et : $\sigma_0 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ (cf. III.2.3.).

Deux méthodes de résolution de cette équation (10) sont envisageables puisqu'une résolution analytique de l'équation complète n'est pas possible. La première est de négliger un terme dans l'équation pour pouvoir résoudre ; la seconde est la résolution numérique.

Nous avons cherché dans un premier temps à poser des hypothèses vraisemblables permettant la résolution analytique. Ainsi, nous avons supposé que pour un avancement de réaction proche de l'unité (état proche de l'équilibre thermodynamique) la production de méthane (CH_{4i}) est quasiment terminée, seule subsiste la diffusion dans les micropores qui est limitante. Le problème a donc été traité comme un problème de diffusion pure de méthane.

Le cas général où aucun terme n'est négligeable sera ensuite traité par résolution numérique.

III.3.2. Vers l'état d'équilibre : régime de diffusion pure non stationnaire

L'objet de la modélisation est de déterminer une loi de vitesse de perte de masse théorique que l'on compare ensuite à l'expérience.

III.3.2.1. Loi théorique issue du modèle

On se place ici dans l'approximation qu'à partir d'un certain degré d'avancement, la production de l'espèce CH_{4i} est quasi nulle.

Cette hypothèse se traduit dans l'équation (10) en négligeant le terme source (deuxième

et troisième termes du membre de gauche) devant le terme de diffusion $D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$.

L'équation (10) s'écrit alors de la façon suivante en considérant la pression partielle p pour l'espèce CH_4 au lieu de la concentration C :

$$D \left(\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial p}{\partial r} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (11)$$

Cette équation (11) est en fait la deuxième loi de Fick. Une solution est donnée par Crank [46] dans le cas d'une sphère de rayon a , dans les conditions initiales suivantes :

* à $t = 0$: la sphère est remplie de méthane à la pression partielle p_1 uniforme ($p = p_1$ pour $0 < r < a$).

* à $t = 0$: la pression partielle de méthane à la surface du grain est constante, égale à p_0 ($r = a$: $p = p_0$).

Elle est de la forme :

$$\frac{p - p_1}{p_0 - p_1} = 1 + \frac{2a}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n \pi r}{a} \exp \left(- \frac{D n^2 \pi^2}{a^2} t \right)$$

Cette solution peut s'appliquer à notre cas à partir d'un temps t_1 à condition de justifier les conditions initiales choisies et de montrer qu'elles restent valables pour une sphère pleine, microporeuse où le méthane est contenu dans les micropores seulement.

Peut-on considérer la pression partielle de méthane dans le grain, uniforme à $t = t_1$?

Le temps t_1 est relatif à un degré d'avancement proche de l'unité à partir duquel la production chimique de méthane peut être négligée. Or, la forme des courbes représentées sur les figures III.1. et III.2. révèle une vitesse de perte de masse importante dans les premiers instants de la calcination. Comme celle-ci est proportionnelle au flux de diffusion sortant des grains, cela signifie que le gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur des grains est élevé au début de la transformation, conséquence d'une production chimique de méthane importante. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que pour ces temps de réaction, la production chimique apporte autant de méthane qu'il n'en part par diffusion de manière à maintenir un gradient élevé. On peut donc considérer qu'à l'instant t_1 où la production chimique devient négligeable, la pression partielle de méthane dans les grains est uniforme, égale à p_1 .

D'autre part, pendant toute la durée de la calcination, la pression partielle de méthane

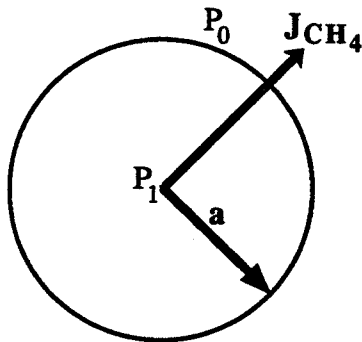
environnant les grains de solide est fixée, égale à p_0 . Donc, à la surface des grains ($r = a$), la pression partielle de méthane est constamment égale à p_0 .

Les conditions initiales choisies par Crank en $t = 0$ s'appliquent effectivement à notre cas en $t = t_1$.

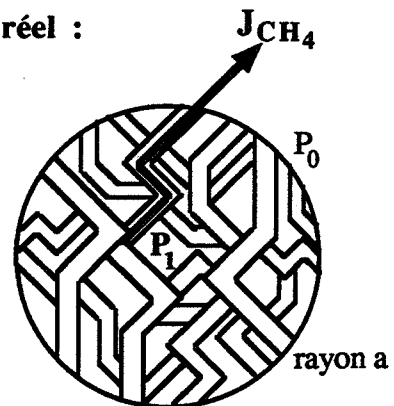
Comment appliquer un modèle de sphère creuse emplie de méthane à une sphère composée de nombreux micropores dans lesquels diffuse le méthane ?

Le schéma ci-dessous représente un grain de solide du modèle de Crank et un grain du solide réel. Les deux grains se différencient par la présence de micropores dans le solide réel.

Modèle de Crank :



Solide réel :



J_{CH_4} représente le flux de diffusion du méthane (CH_4). La forme des micropores et leur tortuosité sont en fait prises en compte dans le coefficient de diffusion du méthane noté D . Le modèle de Crank peut donc s'appliquer au solide ; seul le coefficient D sera différent.

Après vérification de ces différentes conditions, il est possible d'appliquer la solution de Crank à partir d'un temps t_1 de réaction. Elle s'écrit donc sous la forme :

$$\frac{p - p_1}{p_0 - p_1} = 1 + \frac{2a}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp \left(-\frac{D n^2 \pi^2}{a^2} (t - t_1) \right) \quad (12)$$

De manière à vérifier que ce modèle de diffusion pure du méthane dans les micropores est adapté, il est indispensable de le comparer aux pertes de masse observées sous atmosphère d'hydrogène et de méthane à 823 K.

III.3.2.2. Validation du modèle

La comparaison entre le modèle et l'expérience n'est possible qu'à condition d'extraire de la relation (12) la loi de variation de la perte de masse Δm en fonction du temps. La relation (4) reliant la masse au courant de diffusion du méthane est utile en l'exprimant avec une

pression partielle p :

$$\boxed{-\frac{dm}{dt} = -\frac{D}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_{r=a} 4 \pi a^2 M_{CH_4} N} \quad (13)$$

R et T désignent respectivement la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et la température en Kelvin (égale dans nos expériences à 823 K).

La dérivation de la relation (12), par rapport à r conduit à l'expression de $(\partial p / \partial r)_{r=a}$ qui est alors introduite dans la relation (13). La relation (14) est obtenue :

$$\boxed{-\frac{dm}{dt} = -\frac{D}{RT} (p_0 - p_1) \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{D n^2 \pi^2}{a^2} (t - t_1) \right) 4 \pi a^2 M_{CH_4} N} \quad (14)$$

L'intégration de cette fonction entre les instants t_1 et t conduit à une expression de la masse m en fonction du temps :

$$m(t) = m(t_1) + \frac{4 \pi a^3}{3 RT} (p_0 - p_1) M_{CH_4} N - \frac{8 \pi a^3}{3 RT} (p_0 - p_1) M_{CH_4} N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{D n^2 \pi^2}{a^2} t \right)$$

où $m(t_1)$ est la valeur de la fonction m (t) en $t = t_1$.

Nous savons en outre que la masse du solide se stabilise en fin de calcination puisqu'un état d'équilibre est atteint. La limite de m (t) quand t tend vers l'infini est notée $m(\infty)$; elle est égale à :

$$m(\infty) = m(t_1) + \frac{4 \pi a^3}{3 RT} (p_0 - p_1) M_{CH_4} N$$

La différence $(p_0 - p_1)$ peut donc être remplacée dans l'équation (14) par l'expression :

$$\frac{m(\infty) - m(t_1)}{\frac{4 \pi a^3}{3 RT} M_{CH_4} N}$$

D'autre part, il est plus intéressant de connaître la variation de masse par rapport à la masse initiale traitée que l'on note $\Delta m(t)$; $\Delta m(t)$ exprimé en pourcentage est égal à :

$$100 \left[\frac{m_0 - m(t)}{m_0} \right]$$

En utilisant cette notation, l'expression de $\Delta m(t)$ donnée par le modèle de diffusion pure est la suivante :

$$\Delta m(t) = \Delta m(\infty) - \frac{6}{\pi} \left[\Delta m(\infty) - \Delta m(t_1) \right] \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{D n^2 \pi^2}{a^2} (t - t_1) \right) \quad (15)$$

$\Delta m(\infty)$ représente le rapport :

$$100 \frac{m_0 - m(\infty)}{m_0}$$

et $\Delta m(t_1)$, le rapport :

$$100 \frac{m_0 - m(t_1)}{m_0}$$

Il est à présent possible de comparer cette loi $\Delta m(t)$ avec les courbes expérimentales $\Delta m(t)$, à condition de connaître la valeur de t_1 .

En première approximation, le temps t_1 est pris égal à 0, et $\Delta m(t_1)$ nul. L'ajustement de la fonction (15) avec les courbes de perte de masse des figures III.1. et III.2. est réalisé au moyen du logiciel "Kaleidagraph" sur "Macintosh". Seuls les cinq premiers termes de la somme d'exponentielles sont conservés. Le résultat d'un de ces ajustements est représenté sur la figure III.33.. L'accord entre le modèle et l'expérience est assez bon mis à part au voisinage de $t = 0$ où l'écart est plus important. Toutefois, cette divergence à l'origine est normale puisque les réactions chimiques ne sont pas instantanées, donc le régime de diffusion pure ne peut s'installer qu'après un certain temps. A partir de vingt minutes de réaction, le modèle semble acceptable. La fonction (15) a donc été testée sur l'ensemble des courbes expérimentales avec $t_1 = 20$ minutes. Les résultats des ajustements sont donnés par les figures III.34a. à III.34i. et III.35a. à III.35f.. La valeur de $\Delta m(t_1)$ n'a pas été fixée ; elle est calculée par l'ajustement. Les valeurs ajustées des paramètres $\Delta m(\infty)$, $\Delta m(t_1)$ et $(D \pi^2/a^2)$ ainsi que les facteurs de corrélation sont rassemblés dans le tableau III.12.. Les valeurs expérimentales de perte de masse à trois heures sont données dans la dernière colonne à titre de comparaison avec les valeurs $\Delta m(\infty)$ trouvées par les ajustements.

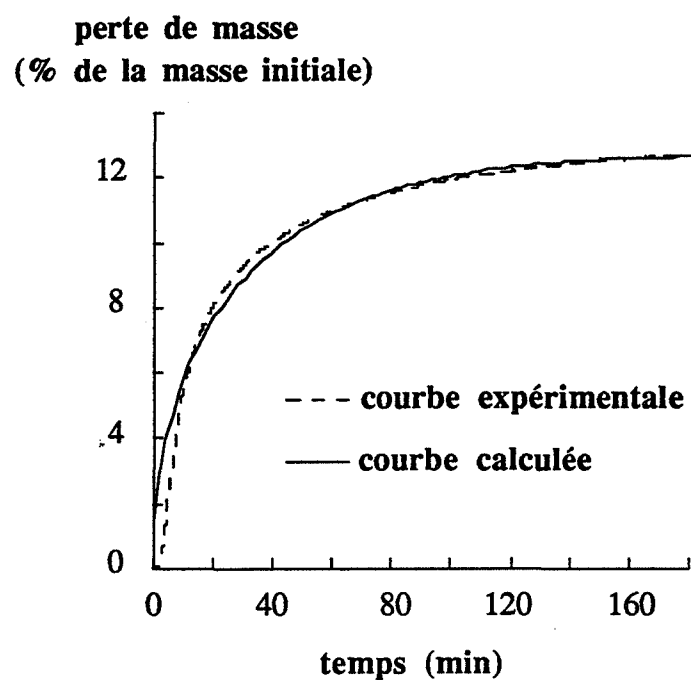


Figure III.33. : résultat de l'ajustement de la loi du modèle de diffusion pure non stationnaire sur une courbe expérimentale entre les instants 0 et 180 minutes ($p_{CH_4} = p_{H_2} = 0.67$ kPa).

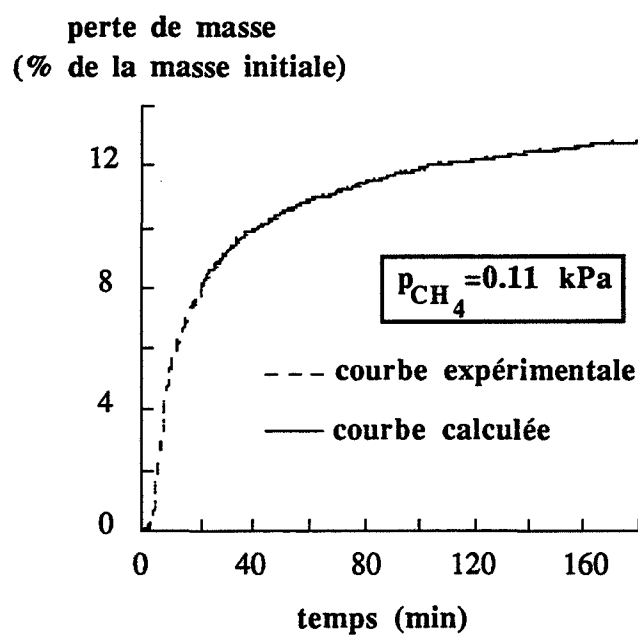


Figure III.34a.

perte de masse
(% de la masse initiale)

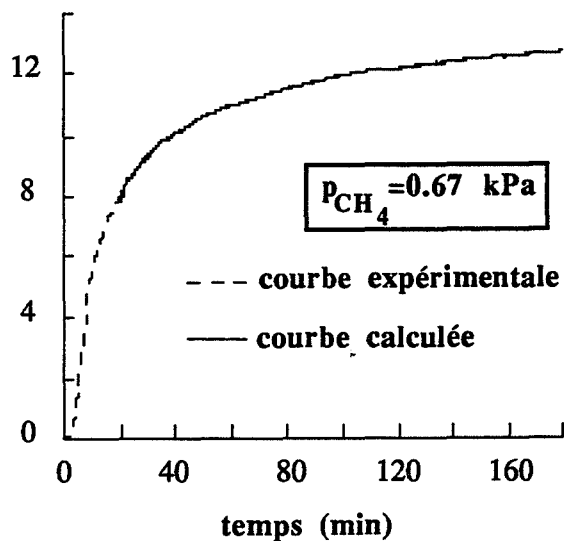


Figure III.34b.

perte de masse
(% de la masse initiale)

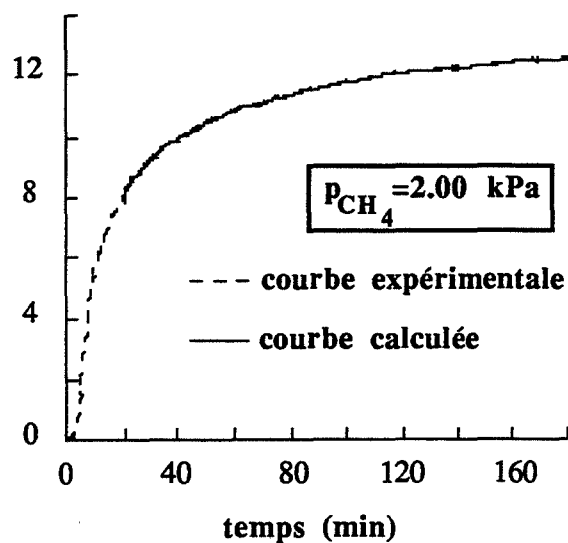


Figure III.34c.

perte de masse
(% de la masse initiale)

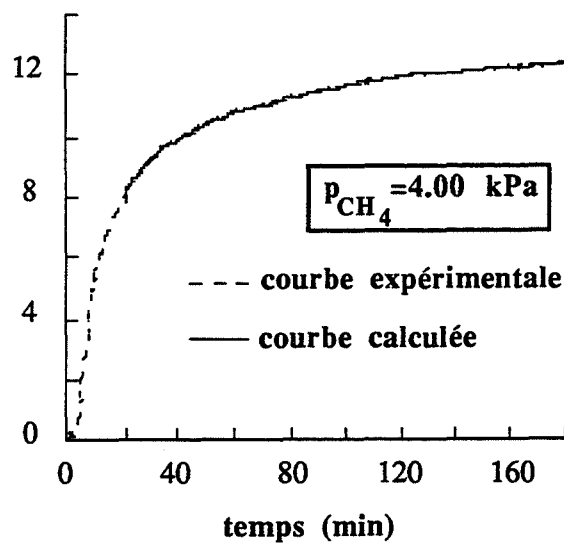


Figure III.34d.

perte de masse
(% de la masse initiale)

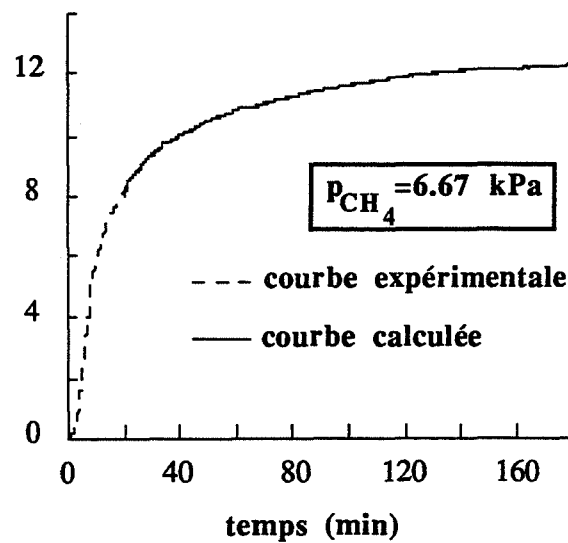


Figure III.34e.

perte de masse
(% de la masse initiale)

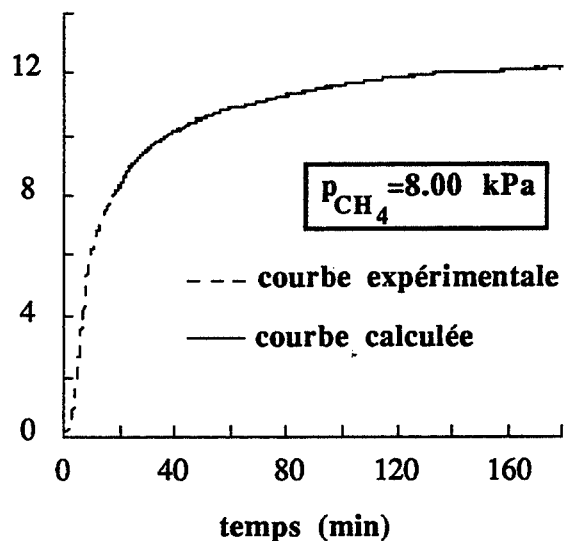


Figure III.34f.

perte de masse
(% de la masse initiale)

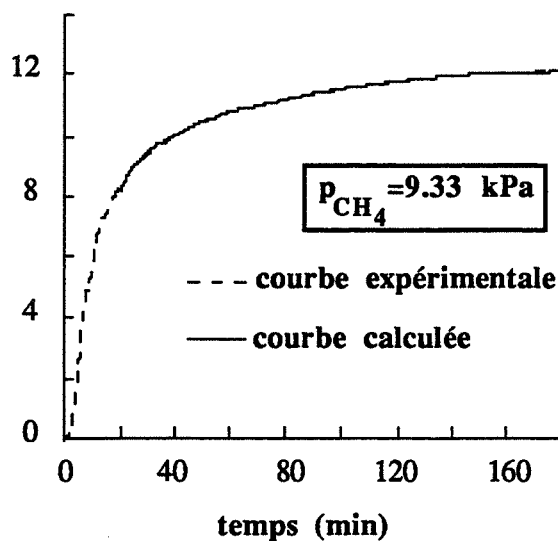


Figure III.34g.

perte de masse
(% de la masse initiale)

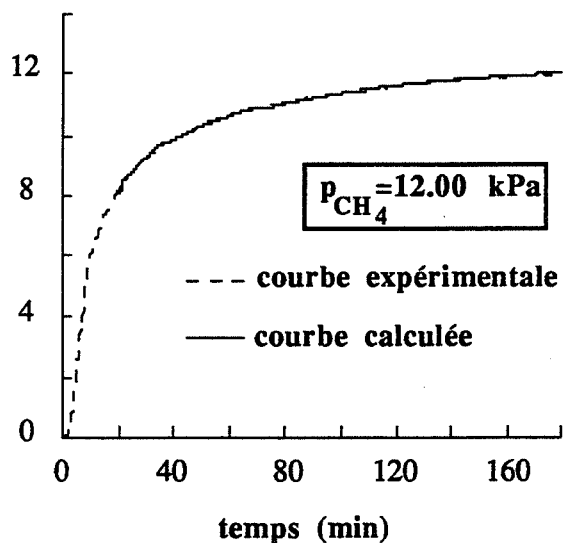


Figure III.34h.

perte de masse
(% de la masse initiale)

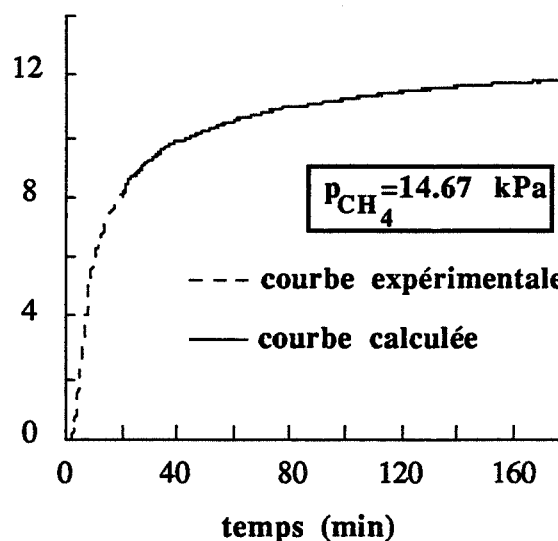


Figure III.34i.

Figure III.34a. —> III.34i. : résultats de l'ajustement de la loi du modèle de diffusion pure non stationnaire sur les courbes expérimentales obtenues pour différentes valeurs de p_{CH_4} ($p_{H_2} = 0,67$ kPa) entre les instants 20 et 180 minutes.

perte de masse
(% de la masse initiale)

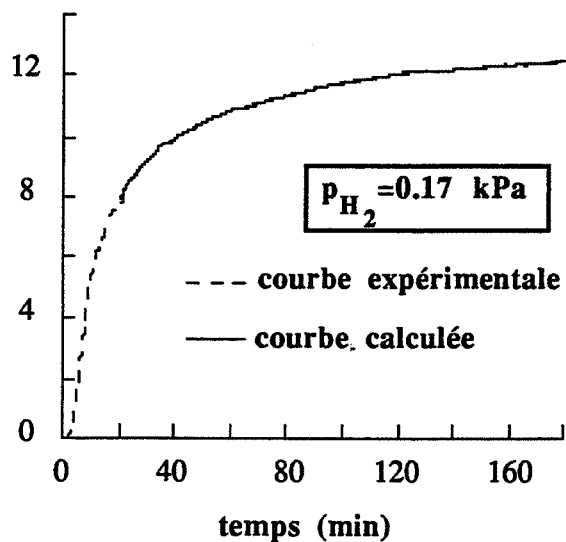


Figure III.35a.

perte de masse
(% de la masse initiale)

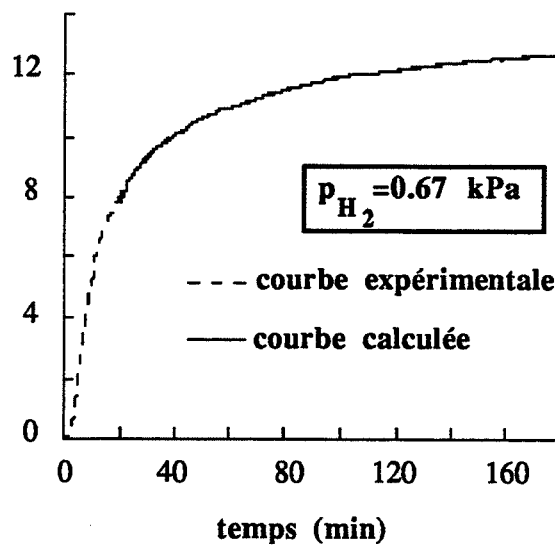


Figure III.35b.

perte de masse
(% de la masse initiale)

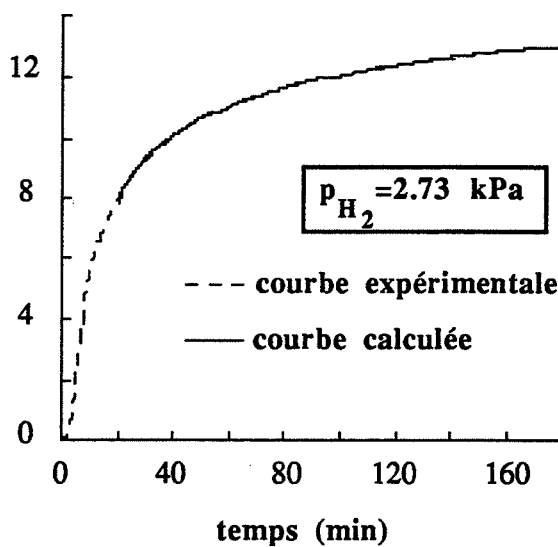


Figure III.35c.

perte de masse
(% de la masse initiale)

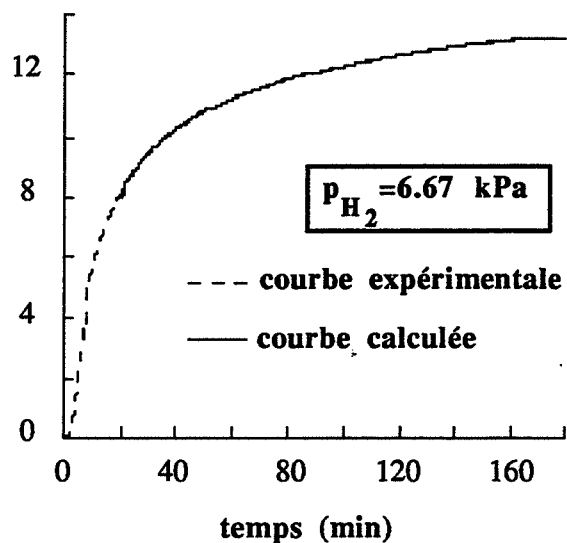


Figure III.35d.

perte de masse
(% de la masse initiale)

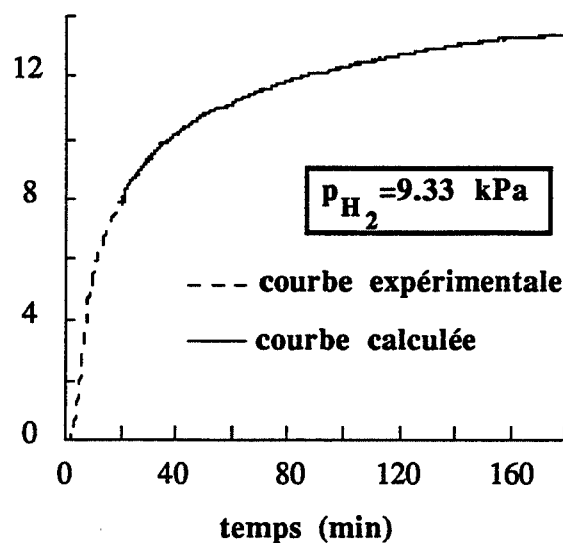


Figure III.35e.

perte de masse
(% de la masse initiale)

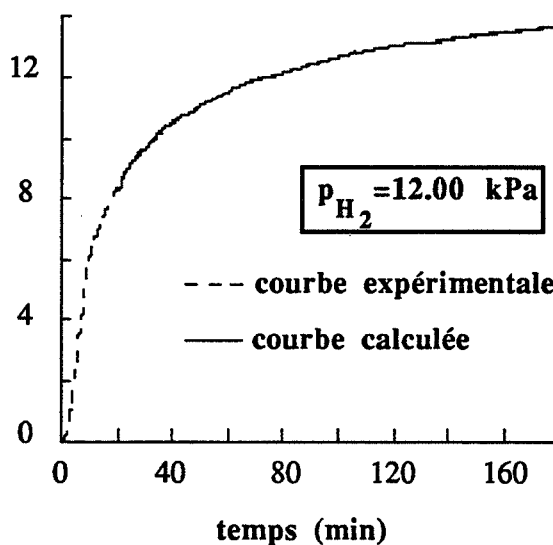


Figure III.35f.

Figure III.35a. —> III.35f. : résultats de l'ajustement de la loi du modèle de diffusion pure non stationnaire sur les courbes expérimentales obtenues pour différentes valeurs de p_{H_2} ($p_{CH_4} = 0,67 \text{ kPa}$) entre les instants 20 et 180 minutes.

PCH ₄ (kPa)	PH ₂ (kPa)	$\Delta m (\infty)$ (%)	$\Delta m (t_1)$ (%)	$D \pi^2/a^2$	Facteur de corrélation r	$\Delta m (3 \text{ h})$ (%)
0,67	0,17	12,83	7,15	0,015	0,9997	12,47
0,67	0,67	13,10	7,19	0,014	0,9998	12,70
0,67	2,73	13,51	7,13	0,013	0,9998	12,99
0,67	6,67	13,89	7,22	0,012	0,9998	13,30
0,67	9,33	14,25	6,99	0,011	0,9998	13,45
0,67	12,00	14,42	7,43	0,011	0,9998	13,68
0,11	0,67	13,43	7,04	0,012	0,9998	12,86
0,67	0,67	13,10	7,19	0,014	0,9998	12,70
2,00	0,67	13,06	7,26	0,013	0,9998	12,60
4,00	0,67	12,81	7,29	0,014	0,9998	12,45
6,67	0,67	12,63	7,44	0,014	0,9998	12,32
8,00	0,67	12,52	7,73	0,015	0,9998	12,28
9,33	0,67	12,44	7,65	0,015	0,9998	12,19
12,00	0,67	12,31	7,53	0,015	0,9998	12,01
14,67	0,67	12,13	7,49	0,015	0,9998	11,88

Tableau III.12. : étude cinétique, modèle de diffusion pure non stationnaire. Résultats des ajustements réalisés sur les courbes expérimentales de perte de masse : valeurs des paramètres $\Delta m (\infty)$, $\Delta m (t_1)$, $D \pi^2/a^2$, facteur de corrélation r, complétées des valeurs expérimentales de perte de masse à trois heures.

$\Delta m (t_1)$ n'est pas égale à la valeur expérimentale de la perte de masse à $t = t_1$ lue sur les courbes car la masse $m (t_1)$ à laquelle elle se réfère n'a pas de réalité physique. Le désaccord entre la valeur $\Delta m (t_1)$ trouvée par l'ajustement et la valeur vraie traduit l'inexactitude de l'hypothèse posée par le modèle de Crank sur l'uniformité à $t = t_1$ de la pression partielle en méthane dans les grains.

Le terme $D \pi^2/a^2$ ne dépend que du solide et de sa géométrie. Il devrait donc être constant quelles que soient les pressions partielles de méthane et d'hydrogène appliquées. Les résultats des ajustements confirment cette condition : le terme $D \pi^2/a^2$ est pratiquement constant. Sa valeur moyenne est d'environ $0,013 \text{ min}^{-1} \pm 0,002$. Ce résultat permet le calcul immédiat du

coefficient de diffusion D du méthane. Nous avons pu montrer pour quelques expériences que les courbes calculées par le modèle s'ajustaient encore parfaitement aux points expérimentaux obtenus pour des temps de réaction supérieurs à 180 minutes comme en témoigne la figure III.36..

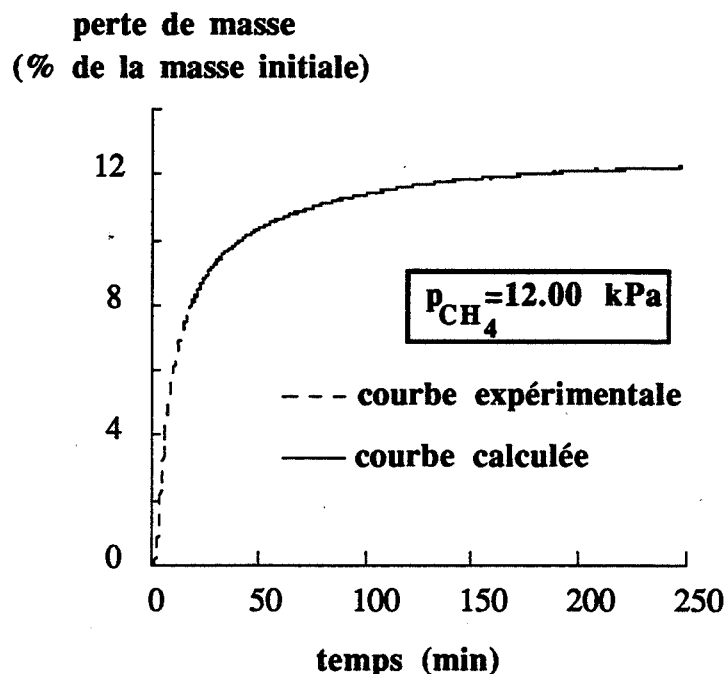


Figure III.36. : courbes de perte de masse calculée (cf. figure III.34h.) et courbe expérimentale entre les instants 0 et 250 minutes.

III.3.2.3. Valeurs du coefficient de diffusion du méthane et de la tortuosité des micropores

Le terme $D \pi^2/a^2$ dont la valeur a été optimisée pour ajuster la fonction d'équation (15) aux courbes expérimentales permet d'estimer le coefficient de diffusion du méthane dans les micropores.

Avec a égal à 10^{-5} m et $D \pi^2/a^2$ égal à $0,013 \text{ min}^{-1} \pm 0,002$, la valeur de D est d'environ :

$$D \approx 2.10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Il est possible de calculer une valeur théorique de ce coefficient. Dans un solide poreux, la diffusion d'un gaz dans les pores peut être de deux types : de type Knudsen où les chocs, contre les parois des pores, des molécules de gaz diffusant sont prépondérants ou de type moléculaire (ou ordinaire) où ce sont les chocs entre molécules de gaz qui sont prépondérants.

Le coefficient de diffusion, dans une diffusion de type Knudsen, noté D_K se calcule dans un pore droit par la relation (16) suivante [47] :

$$D_K = 3,06 r_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (16)$$

où r_p est le rayon des pores (mètre), T la température (Kelvin) et M la masse molaire du gaz diffusant (kg.mol^{-1}). Avec r_p égal à 5.10^{-10} m et T égal à 823 K, D_K est égal à $3,5.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Le coefficient de diffusion, dans une diffusion de type moléculaire, noté D_{mol} est donné, dans le cas d'un pore droit, pour un mélange gazeux binaire A-B, par la relation (17) suivante [47] :

$$D_{\text{mol}} = \frac{1,86.10^{-7} T^{3/2}}{\left(\frac{P_{\text{tot}}}{10^5}\right)^2 \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}^*} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2} \quad (17)$$

σ_{AB} et Ω_{AB}^* sont des paramètres relatifs au mélange A-B, accessibles dans des tables ; M_A et M_B désignent les masses molaires respectives de A et B exprimés en g.mol^{-1} et P_{tot} est la pression totale exprimée en Pa.

Dans notre cas, il s'agit de la diffusion de méthane dans un mélange hydrogène-méthane-argon (cf. Annexe V). En négligeant la quantité d'hydrogène, la valeur de D_{mol} dans le binaire méthane-argon est, sous une pression de 20 kPa de $6,3.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (avec $\sigma_{AB} = 3,6 \text{ \AA}$ et $\Omega_{AB} = 0,8$).

On peut constater que le coefficient D_K est très inférieur à D_{mol} ; la diffusion dans les grains du solide est donc préférentiellement de type Knudsen : cas très fréquent dans les solides microporeux. Le coefficient de diffusion dans un pore droit est donc égal, en théorie à $3,5.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Dans le cas d'un solide poreux, le coefficient de diffusion est proportionnel au coefficient de diffusion calculé dans un pore droit noté D_{droit} conformément à la relation (18) [47] :

$$D = \frac{\theta}{q^2} D_{\text{droit}} \quad (18)$$

dans laquelle θ est la porosité du solide, q^2 , un facteur correctif qui tient compte de la forme et de l'orientation des pores dans le solide. Le facteur θ justifie le fait que le gaz diffuse dans l'ensemble du volume poreux du solide alors que le coefficient D_{droit} ne se réfère qu'à un seul pore. Le facteur $1/q^2$ est introduit par Satterfield et Sherwood [47] qui considèrent que le grain

se compose de pores droits de longueur l , inclinés d'un angle moyen α par rapport à la surface d'une plaquette de solide d'épaisseur e (voir schéma ci-dessous).

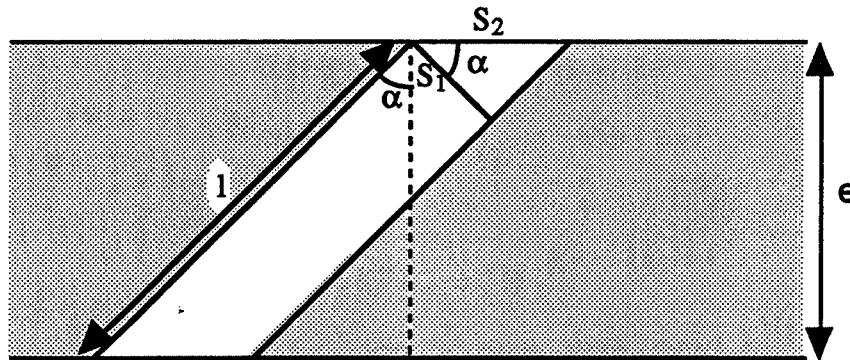


Schéma d'un pore traversant une plaquette de solide.

Le rapport l/e est noté q . Le coefficient de diffusion D est relatif au flux de diffusion par unité de surface S_2 (intersection pore-surface du solide) alors que D_{droit} est relatif au flux par unité de section de pore S_1 . En remarquant que $S_1 = S_2 \cos \alpha$ ou encore $S_1 = S_2/q$, la valeur de D se déduit de celle de D_{droit} par multiplication par $1/q$.

D'autre part, le chemin de diffusion lié au coefficient D_{droit} est, dans un pore droit normal à la surface égal à e . Dans le cas d'un pore tel que celui schématisé, il est égal à l . Il faut donc corriger la valeur de D_{droit} par un facteur multiplicatif $1/q$ pour tenir compte du chemin réel de diffusion. Pour les auteurs, ce facteur $1/q^2$ s'applique à tout type de géométrie, notamment aux grains sphériques.

Dans le cas de solides poreux, les deux contributions dans le terme q^2 ne sont pas séparables. Le terme $1/q^2$ est empirique, quelques valeurs sont tabulées dans la littérature [47].

La valeur de la porosité θ se calcule par la relation :

$$\theta = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_{\text{poreux}} + \frac{1}{\rho}}$$

où V_{poreux} désigne le volume poreux exprimé par unité de masse et ρ , la masse volumique du solide, de l'ordre de 1300 kg.m^{-3} . Dans l'approximation de pores cylindriques (de rayon r_p), le volume poreux se déduit de la surface spécifique S :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{r_p}{2} S.$$

Comme S est de l'ordre de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, la porosité θ est d'environ 0,245.

La valeur de D , calculée par la relation (18) est :

$$\frac{8,6.10^{-8}}{q^2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La comparaison de cette valeur avec celle trouvée par la modélisation cinétique permet de calculer le terme q^2 :

$$q^2 \approx 4.10^7$$

Cette valeur est très élevée. Toutefois, il n'est pas anormal de la trouver très grande dans le cas d'un solide aussi microporeux que celui étudié car elle traduit la tortuosité des pores.

III.3.2.4. Conclusion

Le modèle de diffusion pure non stationnaire du méthane dans les micropores rend compte assez bien de la quasi-totalité de la perte de masse enregistrée.

Toutefois, il ne peut pas s'appliquer aux premiers instants de la minéralisation car les réactions chimiques décrites se produisent, simultanément à la diffusion. Pour une description complète des courbes de perte de masse observées, il est donc nécessaire de conserver le terme source dans l'équation aux dérivées partielles (10) issue du bilan de matière relatif à l'espèce CH_4 . Comme aucune solution analytique n'existe, une résolution numérique a été envisagée.

III.3.3. Régime mixte de réaction-diffusion

L'équation que l'on cherche à résoudre est la suivante (cf. III.3.1.2.) :

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + A_1 \frac{s_0 - \sigma_0 - \frac{\Delta m}{100 M_{\text{CH}_4}}}{\frac{2 \Delta m}{100 M_{\text{CH}_4}} + 2 \sigma_0 - s_0} - A_2 \left(\frac{2 \Delta m}{100 M_{\text{CH}_4}} + 2 \sigma_0 - s_0 \right) C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (10)$$

Il est nécessaire dans un premier temps de donner des valeurs numériques aux constantes D , A_1 , A_2 , s_0 et σ_0 et de discuter des contraintes à imposer pour le calcul.

III.3.3.1. Mise en équation du problème

Le choix des valeurs des constantes D , s_0 et σ_0 est conforme aux résultats trouvés précédemment :

* par l'analyse élémentaire :

$$s_0 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.g}^{-1}$$

* par l'étude thermodynamique :

$$\sigma_0 \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

* par l'étude cinétique en régime pur diffusionnel :

$$D \approx 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2.\text{min}^{-1}$$

Les valeurs de A_1 et A_2 ne sont pas connues a priori. En outre, elles ne sont pas accessibles par les courbes expérimentales de perte de masse en fonction du temps. C'est pourquoi, plusieurs valeurs ont été testées dans la résolution. Le couple (A_1 , A_2) qui sera en accord avec les contraintes imposées sera retenu.

Les contraintes qu'il est nécessaire de fixer dans la résolution sont d'une part, que la concentration C de l'espèce CH_4 doit rester inférieure à la valeur limite s_0 correspondant au maximum de moles de CH_4 par gramme de précurseur susceptibles d'être formées (s_0 est égal au nombre moles de CH_3 présentes initialement dans un gramme de précurseur). D'autre part, il faut s'assurer que le terme correspondant à v reste positif.

Le programme de résolution s'appuie sur l'algorithme de Runge-Kutta d'ordres 4 et 5. Il s'applique à des fonctions d'une seule variable. L'algorithme de Runge-Kutta est utilisé dans le programme "MGODE45B" donné en Annexe VII. Les programmes principaux utilisés pour la résolution sont nommés "PROCMG" et "PROCMGB" (cf. Annexe VII).

Il a donc été nécessaire de discrétiser la fonction C par rapport à la variable r pour s'affranchir des dérivées partielles par rapport à r . Le domaine de variation de r a été découpé en intervalles réguliers Δr égaux à $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. La valeur maximale de r , égale au rayon des grains de solide est prise égale à 10^{-5} m . La dérivée première $\partial C_i / \partial r (t)$ à l'instant t , au point r_i peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} (t) = \frac{C_{i+1} (t) - C_{i-1} (t)}{2 \Delta r}$$

où $C_{i-1} (t)$ et $C_{i+1} (t)$ représentent respectivement les valeurs de C en r_{i-1} et r_{i+1} à l'instant t .

De la même façon, la dérivée seconde $\partial^2 C_i / \partial r^2 (t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} (t) = \frac{C_{i+1} (t) - C_{i-1} (t) - 2C_i (t)}{\Delta r^2}$$

L'équation se met alors sous la forme :

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{C_{i+1}(t) + C_{i-1}(t) - 2C_i(t)}{\Delta r^2} + \frac{C_{i+1}(t) - C_{i-1}(t)}{r_i \Delta r} \right) + A_1 \frac{10^{-2} - \frac{\Delta m}{100 M_{CH_4}}}{\frac{2 \Delta m}{100 M_{CH_4}} - 3.10^{-3}} - A_2 \left(\frac{2 \Delta m}{100 M_{CH_4}} - 3.10^{-3} \right) C_i(t) \quad (19)$$

Cette équation est stockée dans les fichiers "MG" et "MGBIS" (cf. Annexe VII) auxquels fait appel l'algorithme dans le programme "MGODE45B".

Les valeurs $\Delta m/100 M_{CH_4}$ introduites dans l'équation (19) pour le calcul sont les valeurs calculées à partir du fichier expérimental. Après lecture du fichier de points, un ajustement est réalisé au moyen d'un polynôme de manière à obtenir une fonction $\Delta m(t)$ (cf. Annexe VII, programmes "PROCMG" et "PROCMGB"). Du fait de la forme des courbes expérimentales, il a été indispensable de scinder l'intervalle de temps en deux parties : temps inférieurs à vingt minutes et temps supérieurs à vingt minutes, pour pouvoir obtenir un bon ajustement. C'est pourquoi dans la première partie relative à des temps inférieurs à vingt minutes, le programme "PROCMG" est utilisé. L'équation (19) est stockée dans le fichier "MG" ; l'ajustement est réalisé par un polynôme de degré 3. Dans la deuxième partie relative à des temps supérieurs à vingt minutes, le programme "PROCMGB" est utilisé. L'équation est stockée dans le fichier "MGBIS" ; l'ajustement est réalisé par un polynôme de degré 5.

Remarque : Le programme de résolution vérifie en outre que le gradient de concentration $\partial C/\partial r$, en r égal à 0, est toujours nul, et que C est toujours égal à C_e , en r égal à a .

L'utilisation du programme "MGODE45B" nécessite de connaître la valeur de la concentration C en chaque point r_i au temps t à partir duquel elle est lancée. Cette valeur est, dans la syntaxe utilisée, un vecteur possédant 51 lignes et 1 colonne (car les valeurs de r_i sont au nombre de 51) noté y .

Le choix de cette valeur initiale fait l'objet d'une discussion dans le paragraphe suivant.

III.3.3.2. Conditions initiales

Du fait du protocole expérimental suivi pour réaliser les expériences, détaillé dans l'annexe V, la température au temps t égal à zéro indiqué sur les courbes, n'est pas rigoureusement 823 K. Lors de l'introduction de l'échantillon froid dans le four chaud, il se produit pendant environ six minutes une augmentation puis une diminution de la température par rapport à la consigne. C'est pourquoi, les valeurs de perte de masse relatives aux temps inférieurs à six minutes ne peuvent pas être utilisées dans la résolution numérique.

Le temps t_0 auquel débute le calcul est donc pris égal à six minutes ; le temps t_f auquel il se termine est pris égal à 180 minutes.

Comme nous ne considérons pas la courbe cinétique entre t égal zéro et t égal 6 minutes, deux hypothèses ont été considérées pour permettre le choix de y_0 , que nous noterons par la suite "hypothèse n° 1" et "hypothèse n° 2".

La première hypothèse (hypothèse n° 1) consiste à considérer qu'il existe un temps de latence de six minutes, pendant lequel il ne se produit pratiquement rien. En supposant en outre qu'avant le début de la "minéralisation", la pression partielle de méthane dans les micropores est égale à celle fixée à l'extérieur notée C_e , la concentration en CH_4 à l'instant t égal à t_0 (6 minutes) est prise égale à C_e , en tout point r_i . La valeur de C_e se calcule par la relation :

$$C_e = \frac{p_{CH_4_e}}{RT} \cdot V$$

où $p_{CH_4_e}$ est la pression partielle de méthane que l'on fixe et V , le volume spécifique microporeux du solide.

L'autre hypothèse (hypothèse n° 2) est de dire qu'à t égal à t_0 (6 minutes), la concentration en CH_4 dans le grain est égale :

- * à C_e pour tout $r_i < r_{n-1}$; r_n est égal au rayon des grains a ,
- * à $C_0 > C_e$ pour $r_i = r_{n-1}$,
- * à C_e pour $r_i = r_n$.

Ceci signifie qu'entre les instants 0 et 6 minutes, la réaction a démarré dans un volume voisin de la surface des grains ; le reste du volume des grains n'est pas encore affecté, ce qui explique la condition " C égal à C_e " pour toute valeur de r_i inférieure à r_{n-1} . On peut approximer la valeur de C_0 par la perte de masse observée à l'instant t égal à six minutes.

Ainsi, dans cette nouvelle hypothèse, la concentration en CH_4 n'est pas uniforme dans le grain. Il existe une discontinuité en $r_i = r_{n-1}$.

Sur la base de cette discussion, la résolution a été entreprise. L'exemple montré est relatif à l'expérience effectuée sous une pression partielle de méthane égale à 8 kPa et une pression partielle d'hydrogène égale à 0,67 kPa.

III.3.3.3. Résultats de la simulation

Après avoir essayé plusieurs valeurs pour A_1 et A_2 , celles qui sont en accord avec les contraintes v positif et C bornée par s_0 seront choisies égales aux suivantes :

$$\begin{aligned} A_1 &= 10^{-4} \\ A_2 &= 1 \end{aligned}$$

Les profils de concentration $C(r)$ dans le grain obtenus pour différentes valeurs de temps sont représentés sur la figure III.37. dans l'hypothèse n° 1 et sur la figure III.38. dans l'hypothèse n° 2.

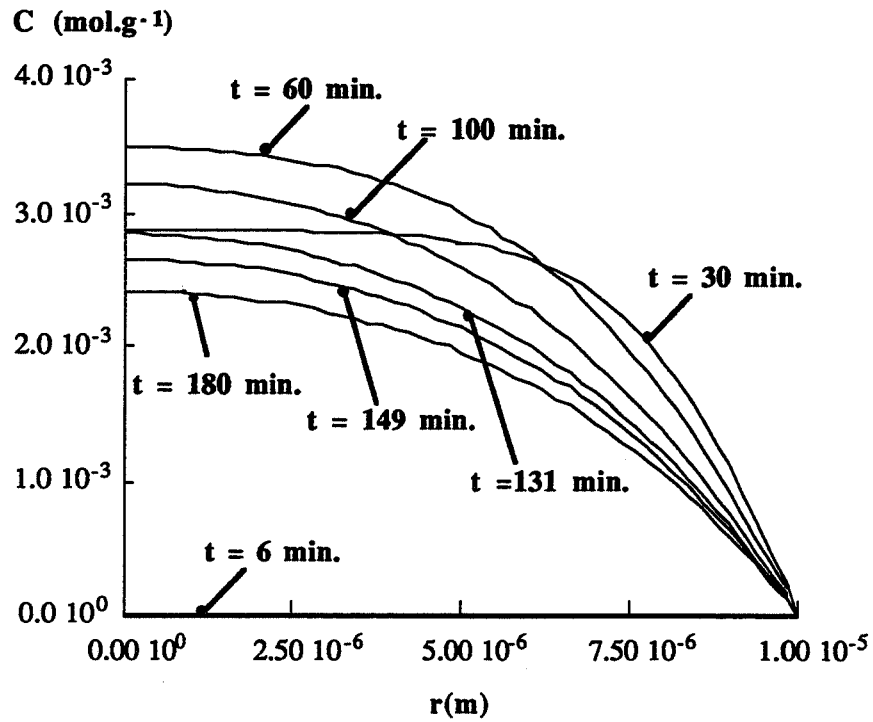


Figure III.37. : résolution numérique - hypothèse n°1 - profil de concentration (C) dans le grain à différents temps t .

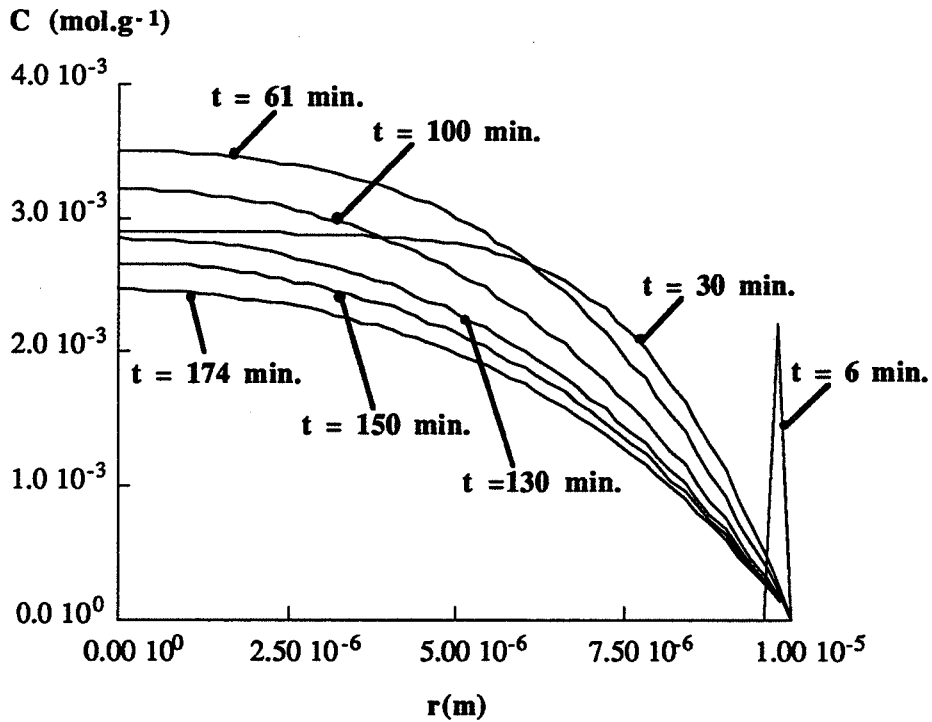


Figure III.38. : résolution numérique - hypothèse n°2- profil de concentration (C) dans le grain à différents temps t .

Les variations de la concentration C en fonction du temps pour différentes valeurs de r sont représentées sur la figure III.39. dans l'hypothèse n° 1 et sur la figure III.40. dans l'hypothèse n° 2.

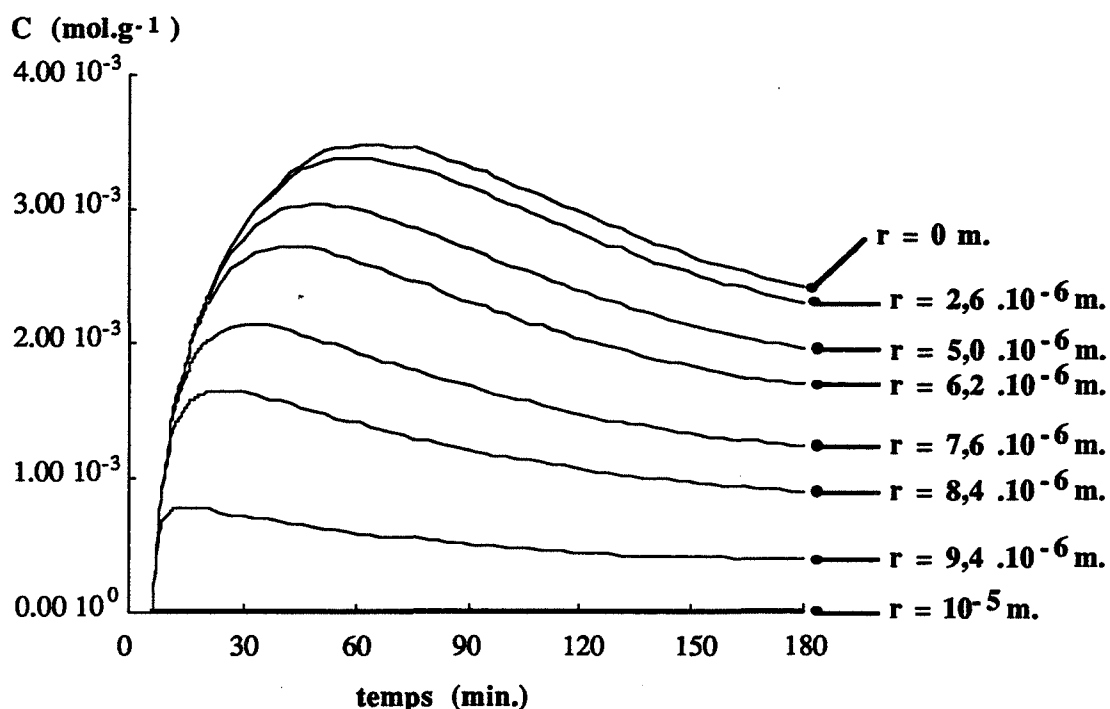


Figure III.39. : résolution numérique - hypothèse n°1 - évolution de la concentration (C) dans le grain en fonction du temps à différents rayons r .

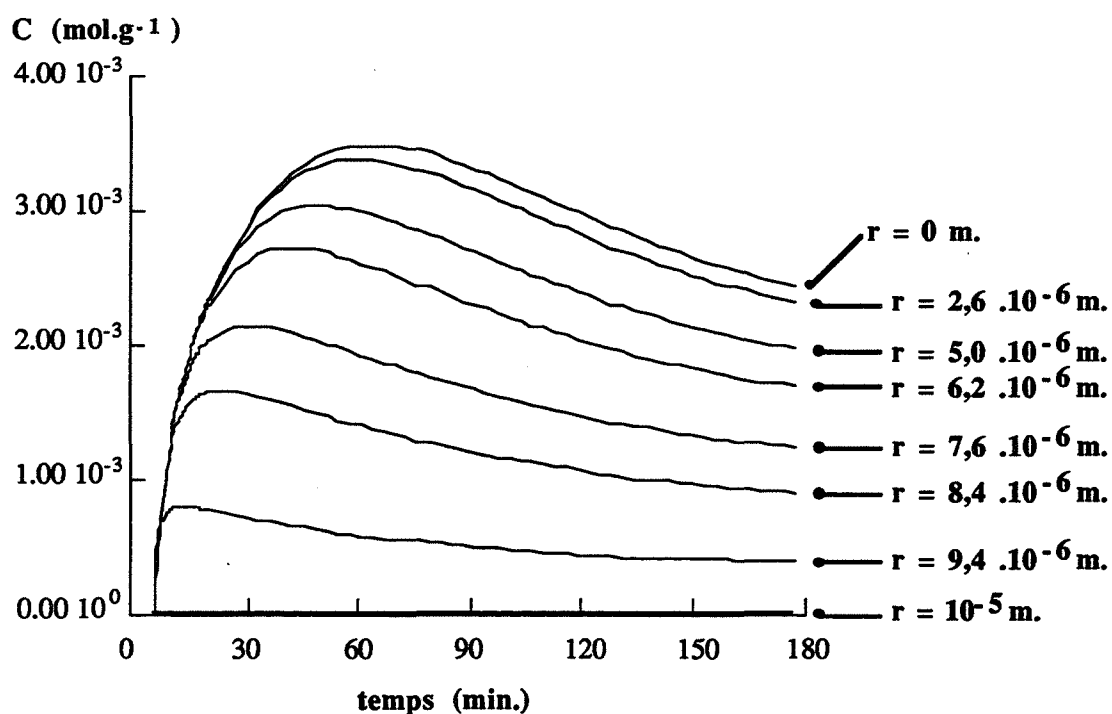


Figure III.40. : résolution numérique - hypothèse n°2 - évolution de la concentration (C) dans le grain en fonction du temps à différents rayons r .

Dans le but de vérifier que les résultats de la simulation sont fidèles à l'expérience, il est nécessaire de calculer le flux de diffusion de CH_4 en r égal à a . En effet, nous avons posé au début du paragraphe III.3.1. l'égalité suivante :

$$-\frac{dm}{dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a} \frac{4 \pi a^2}{V} M_{\text{CH}_4} N \quad (4)$$

Les programmes "FLUX" et "FLUXb" donnés en Annexe VII calculent les valeurs du gradient $(-\partial C/\partial r)_{r=a}$.

La figure III.41. représente ces valeurs, normées avec les valeurs expérimentales de vitesse de perte de masse en fonction du temps.

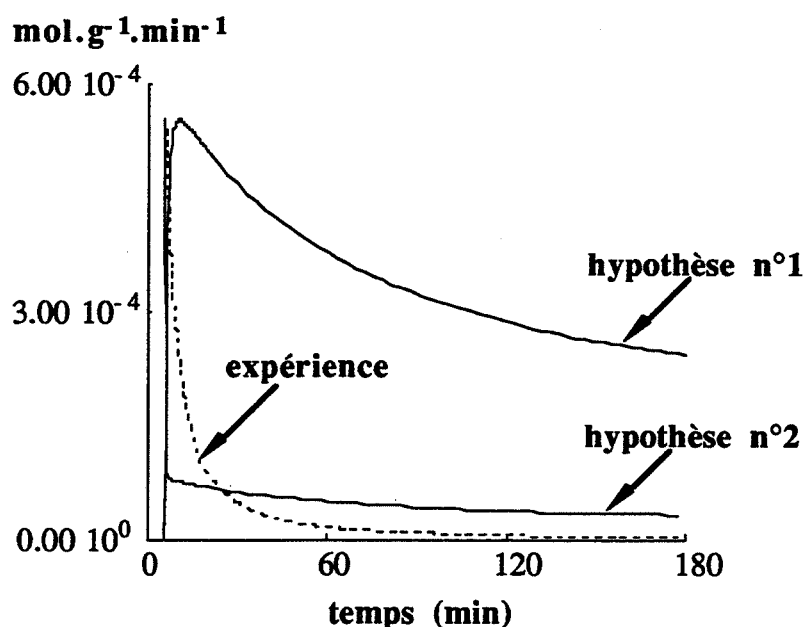


Figure III.41. : *courbe expérimentale de vitesse de perte de masse et flux de diffusion calculé par le modèle en fonction du temps.*

Les deux hypothèses rendent compte d'une vitesse de perte de masse décroissante en fonction du temps. Toutefois, comme c'est le cas dans l'expérience, dans l'hypothèse n° 1, la vitesse augmente très rapidement dès les premiers instants avant de diminuer. Cette augmentation rapide au début de la réaction résulte de l'hypothèse qu'à t_0 , la réaction n'a pas encore débuté. Ainsi, la vitesse augmente du fait d'une production importante et rapide de méthane puis diminue au fur et à mesure qu'il diffuse. La courbe de vitesse obtenue comparée à la courbe expérimentale montre que la simulation rend compte d'un processus trop lent par rapport à ce qu'il est réellement : après 180 minutes de réaction, la vitesse de perte de masse n'est pas encore nulle, ce qui signifie que la diffusion n'est pas terminée. Dans l'hypothèse n° 2, le résultat est contraire. La vitesse de perte de masse obtenue par la simulation prend trop rapidement une valeur de vitesse faible par rapport à celle expérimentale.

En conclusion, notre expérience se situe entre les deux simulations réalisées : comme il n'est pas observé de maximum de vitesse à partir de six minutes, cela signifie que la production chimique de méthane a été prépondérante par rapport à la diffusion avant cet instant mais qu'elle ne l'est plus. Toutefois, la quantité C_0 de CH_4 présente dans les grains à t égal à six minutes, sans être uniforme, doit être certainement répartie dans un plus grand volume selon un gradient $\partial C/\partial r$ non nul pour r inférieur à r_{n-1} , contrairement à l'hypothèse n° 2. Ceci évite une variation trop brusque de la vitesse de perte de masse comme celle obtenue par la simulation dans l'hypothèse n° 2.

Le terme source v a pu être calculé pour différents temps de réaction. Ses variations en fonction du temps pour différentes valeurs de r sont représentées sur la figure III.42. et sur la figure III.43. respectivement dans chacune des hypothèses considérées par la simulation. Ces courbes permettent de justifier notre première hypothèse cinétique d'un régime pur de diffusion. Le terme source v devient négligeable à partir de vingt minutes de réaction.

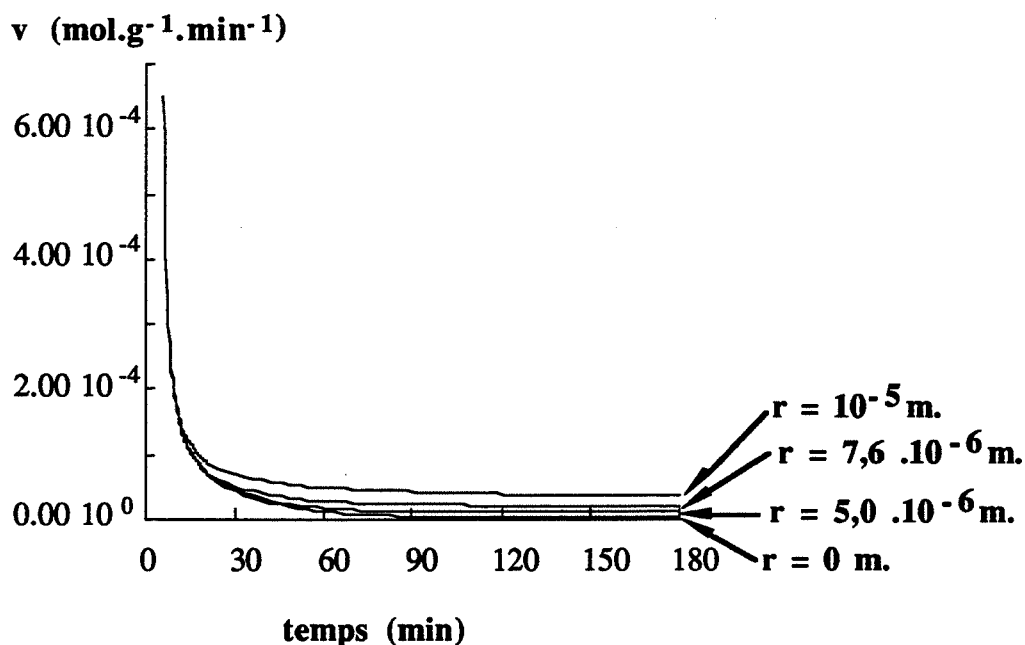


Figure III.42. : variations du terme source v (hypothèse n°1) en fonction du temps pour différentes valeurs de r .

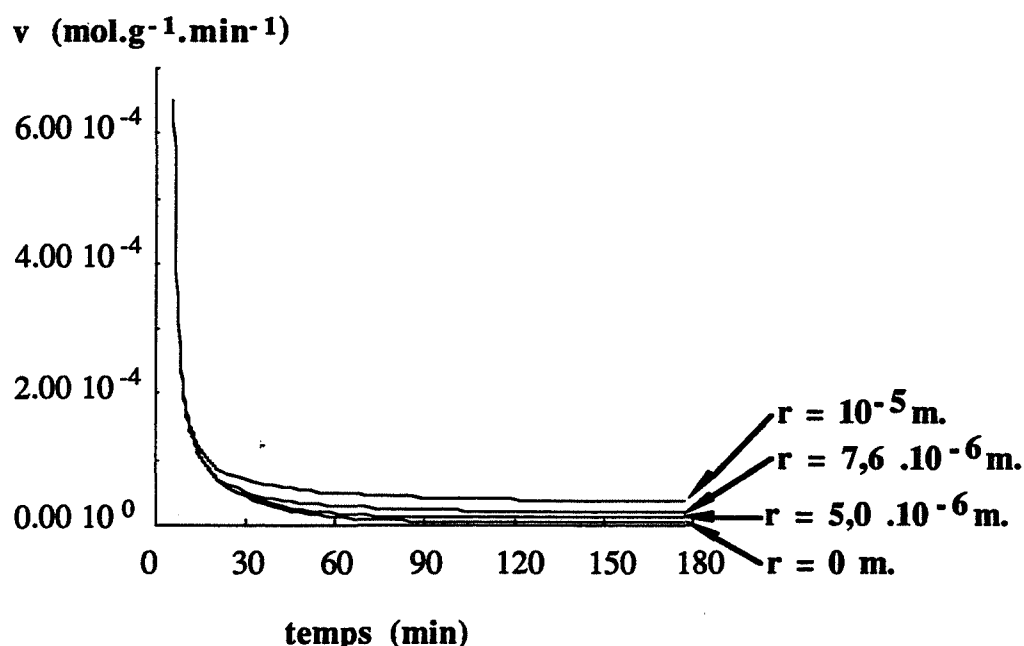


Figure III.43. : variations du terme source v (hypothèse n°2) en fonction du temps pour différentes valeurs de r .

III.3.4. Conclusion

Par la résolution numérique de la loi fondamentale de la cinétique appliquée à l'espèce CH_4 , cette étude cinétique a permis de valider le modèle physico-chimique proposé. En effet, l'expression de v introduite dans le calcul résulte du modèle dans lequel l'étape limitante est la réaction de formation de CH_4 et les espèces prépondérantes sont $\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$, V_{CH_3} et $\text{CH}_4 - \sigma$. Or il s'avère, malgré une mauvaise connaissance des conditions initiales et des paramètres de résolution, qu'elle conduit à une courbe de vitesse de perte de masse variant avec le temps de la même façon que celle expérimentale. De plus, l'intérêt de cette résolution est de fournir le profil de concentration dans le grain en fonction du temps.

L'hypothèse d'un régime pur de diffusion à partir de vingt minutes de réaction, justifiée par la résolution numérique d'autre part, conduit à une très bonne représentation de l'expérience et permet surtout d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du méthane dans les micropores.

III.4. Conclusion générale

Les différents résultats présentés dans ce chapitre conduisent à une meilleure connaissance de l'étape de "minéralisation" du précurseur polysilazane. Ils apportent des informations quantitatives importantes concernant cette réaction, qui complètent les études de caractérisation rencontrées dans la littérature et présentées dans le chapitre I.

L'étude thermodynamique a mis en évidence la composition variable du solide "minéralisé", notamment sa teneur en carbone qui est une fonction des pressions partielles d'hydrogène et de méthane. Le modèle thermodynamique proposé est basé sur la considération d'une solution solide de plusieurs constituants définis en tant qu'éléments de structure, dont les concentrations peuvent varier, en fonction de la température et des pressions partielles d'hydrogène et de méthane. Il s'avère, par cette modélisation, que les espèces prépondérantes dans le solide à 823 K sont les groupements méthylène liés à deux atomes de silicium

$(\text{CH}_2)_{2(\text{CH}_3)_2}$, les radicaux libres $\cdot\text{Si}(\text{V}_{\text{CH}_3})$ et les molécules de méthane adsorbés ($\text{CH}_4 - \sigma$). Le grand intérêt de ce modèle est de prévoir les variations des concentrations des éléments de structure du solide "minéralisé" en fonction de la température et des pressions partielles d'hydrogène et de méthane que l'on fixe. Il est ainsi facile de les faire varier pour savoir si l'étape de "minéralisation" a réellement une influence sur la cristallisation ultérieure. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

L'étude cinétique quant à elle fournit également un modèle mécanistique, incluant le modèle thermodynamique précédent et, qui prend en compte un phénomène de diffusion du méthane de type Knudsen dans les micropores. La validation de ce modèle a été réalisée de façon semi-quantitative par la résolution numérique de la loi fondamentale de la cinétique appliquée au méthane CH_4 . Le point important de cette modélisation cinétique est qu'elle montre que la diffusion est l'étape limitante pendant la quasi-totalité de la transformation. Dès vingt minutes de réaction, les grains se comportent comme des sphères emplies de méthane qui diffuse dans leurs micropores. Les réactions de production du méthane s'avèrent donc être très rapides vis-à-vis de la diffusion.

Pour clore cette étude et en montrer son intérêt, nous avons utilisé les connaissances acquises sur la "minéralisation" pour étudier la cristallisation du précurseur polysilazane à plus haute température. L'étude a donc été menée de façon à montrer l'importance d'une bonne maîtrise de ce processus sur le suivant, à savoir la cristallisation.

Chapitre IV. Etude de la cristallisation à haute température.

Le chapitre II a mis l'accent sur l'importance des conditions expérimentales dans lesquelles doit s'effectuer le traitement thermique du précurseur. Différents comportements ont été mis en évidence pendant la calcination (à haute température) qui suit l'étape de "minéralisation" : une perte de masse atteignant 100 % sous vide dynamique, un gain de masse sous balayage d'hélium contenant comme impuretés de l'oxygène et de la vapeur d'eau, et enfin une perte de masse sous balayage d'hélium de grande pureté. C'est dans ce dernier cas seulement que le solide amorphe issu de la "minéralisation" du précurseur organique n'est pas oxydé.

Le présent chapitre traite de la transformation qui est observée lorsque la température devient supérieure à 1773 K : il s'agit de la cristallisation de l'amorphe en carbure et nitrure de silicium qu'il faut considérer comme une précipitation de phases. Cette étude a nécessité, comme cela a été précisé en conclusion du chapitre II un protocole expérimental très strict dans le but d'éviter toute oxydation.

Il faut rappeler qu'une évolution texturale importante, responsable d'une densification du solide, se produit jusqu'à la température de 1773 K et est accompagnée d'un dégagement persistant d'hydrogène (cf. II.1.). Nous n'étudierons pas de manière approfondie ce phénomène. Quoiqu'il en soit, il ne provoque pas de changement de phase dans le solide (mis à part peut-être des nanocristaux de carbure de silicium ou de nitrure de silicium). Aussi, la composition du solide après sa "minéralisation" évolue continûment jusqu'à la cristallisation. Le solide amorphe à 1773 K présente toujours une non-stoechiométrie. Nous nous intéresserons uniquement au phénomène de cristallisation responsable de la dégradation du "carbonitride de silicium amorphe". La surface spécifique du solide avant la cristallisation est de l'ordre de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ce qui montre que la microporosité a complètement disparu. La grandeur choisie pour suivre la transformation est toujours la masse. Ainsi, les résultats présentés ci-après ont-ils été obtenus par analyse thermogravimétrique couplée éventuellement à une analyse de gaz par spectrométrie de masse (appareillage décrit en Annexe III).

Une première série d'expériences a été effectuée dans le but de définir le protocole expérimental. D'autres expériences ont ensuite été réalisées dans le but de mettre en évidence une éventuelle incidence du mode opératoire utilisé à 823 K pour l'étape de "minéralisation" sur la cristallisation à 1873 K : plusieurs échantillons ont été calcinés pendant trois heures à température modérée (873 K) sous des pressions partielles d'hydrogène et de méthane variables de manière à modifier leur composition en éléments de structure (cf. III.2.). Ils ont ensuite été calcinés sous azote jusqu'à 1873 K afin qu'ils cristallisent.

IV.1. Expériences préliminaires

De manière à abaisser les pressions partielles d'oxygène et de vapeur d'eau dans le balayage gazeux, nous procédons, comme pour les expériences réalisées en isotherme à 823 K,

à deux purges successives et à un dégazage à chaud sous vide dynamique. La procédure suivie est détaillée en Annexe VIII.

Les expériences ont consisté à faire varier successivement la vitesse de montée en température, la masse d'échantillon et la température du palier isotherme. Le tableau IV.1. rassemble les valeurs de ces paramètres pour chaque expérience réalisée avec la durée du palier isotherme, les valeurs de pertes de masse avant et après le palier et les couleurs des résidus obtenus.

	Masse d'échantillon (mg)	Vitesse de montée en température (K.min ⁻¹)	Température de palier (K)	Durée du palier (min)	Perte de masse avant le palier (% masse initiale)	Perte de masse totale après le palier (% masse initiale)	Couleur du résidu dans le creuset
Expérience n° 1	35,5	10	1773	100	15,52	13,80	noir
Expérience n° 2	39,9	20	1773	170	15,86	17,07	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;"> XXXXXXXX NOIR VERT </div> <div style="text-align: left;"> Cristaux blancs ↙ HAUT BAS </div> </div>
Expérience n° 3	10,3	20	1773	24	12,72	11,94	noir
Expérience n° 4	42,7	20	1873	100	15,22	31,85	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;"> XXXXXXXX VERT </div> <div style="text-align: left;"> Cristaux blancs ↙ </div> </div>

Tableau IV.1. : valeurs des différents paramètres fixés dans quatre expériences de calcination sous hélium, complétées des valeurs des pertes de masse mesurées respectivement avant le palier isotherme et à la fin de ce palier (perte de masse totale) et d'un descriptif de la couleur des résidus obtenus.

Les figures IV.1., IV.2., IV.3. et IV.4. représentent les courbes de perte de masse et de température en fonction du temps obtenues respectivement par les expériences n° 1 à n° 4. La perte de masse est exprimée en pourcentage de la masse initiale.

La comparaison des courbes du signal de masse en fonction du temps relatives aux quatre expériences révèle des comportements différents du solide à des températures supérieures à 1123 K.

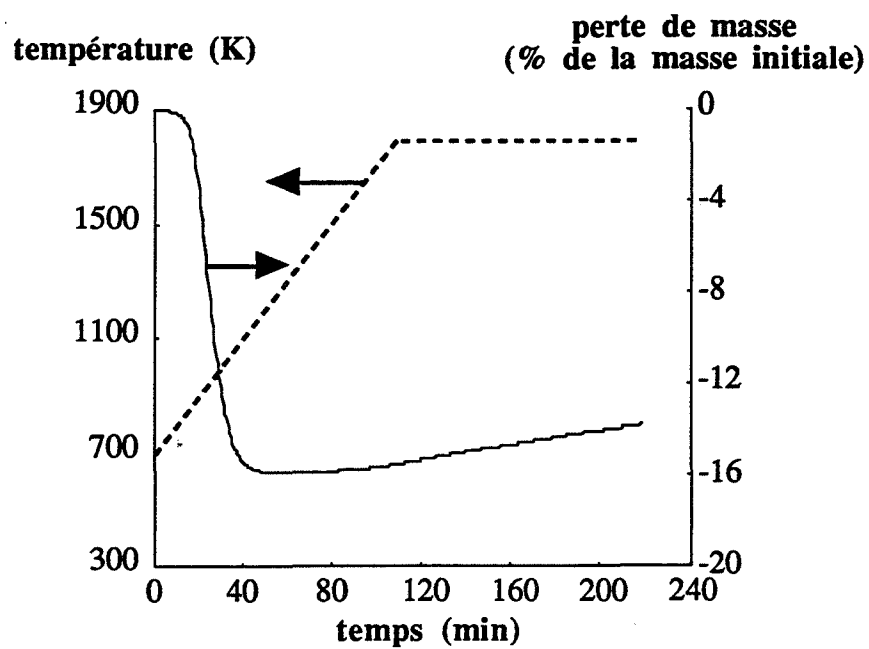


Figure IV.1.

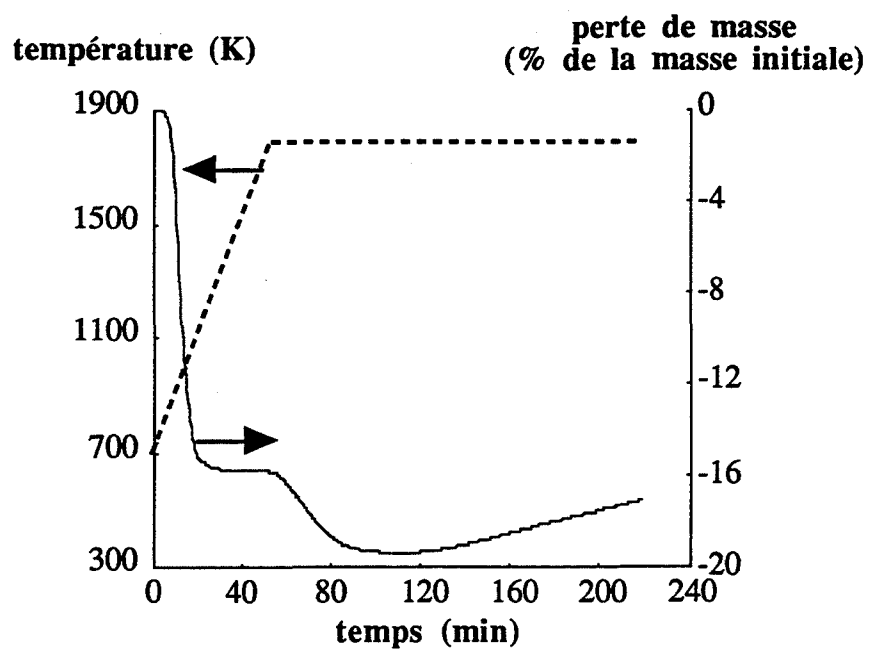


Figure IV.2.

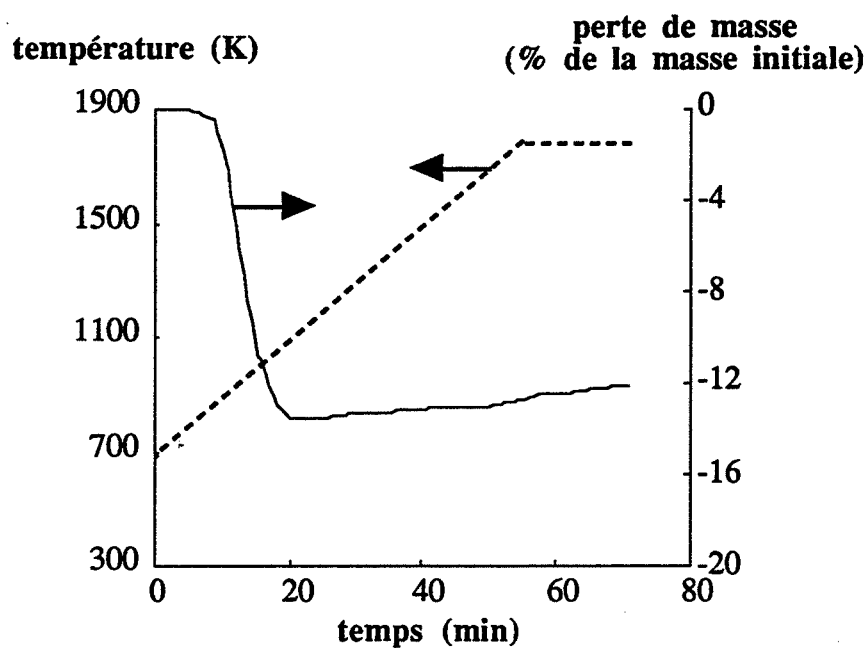


Figure IV.3.

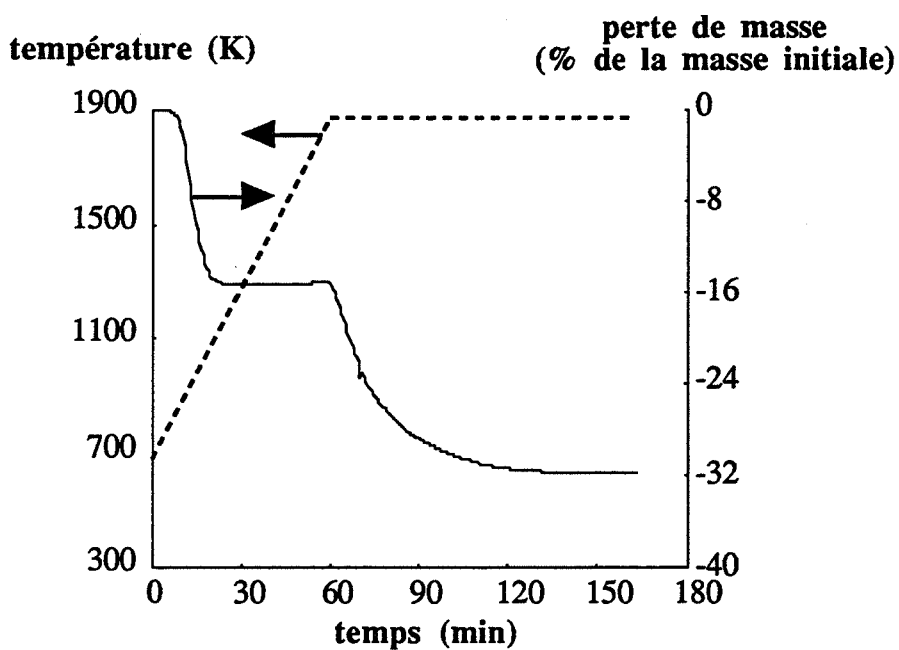


Figure IV.4.

Figure IV.1. —→ IV.4. : courbes de perte de masse et programme de température en fonction du temps (expériences n°1, n°2, n°3, n°4, voir tableau IV.1.).

Les expériences n° 1 et n° 2 mettent en évidence l'influence de la vitesse de montée en température après la "minéralisation". L'expérience n° 1 est le siège d'une oxydation passive à partir de 1523 K marquée par une prise de masse. En fin de palier à 1773 K, celle-ci représente environ 2 % de la masse après "minéralisation". Cette oxydation est visible également dans l'expérience n° 2, mais à plus haute température. Au début du palier à 1773 K, se produit une perte de masse atteignant 4 % de la masse après "minéralisation" avant que ne soit observée la prise de masse. En outre, les résidus des deux expériences ne sont pas de couleur identique. Celui de l'expérience n° 1 est de couleur noire alors que celui de l'expérience n° 2 est de couleur verte dans la partie située au fond du creuset et de couleur noire dans la partie supérieure. La fraction verte du résidu de l'expérience n° 2 n'est pas suffisamment importante pour être séparée en vue d'une analyse par diffraction des rayons X.

Les expériences précédentes dans lesquelles se produisaient une oxydation, soit passive, soit active (cf. II.2. et II.3.2.) conduisaient à des résidus de couleur noire. C'est pourquoi, la couleur verte trouvée dans le dernier résidu n'est pas attribuable à une oxydation. En revanche, le carbure de silicium cristallisé peut être de couleur verte [48]. Nous justifierons a posteriori que la couleur verte et la perte de masse observée à 1773 K sont associées à une cristallisation.

Ainsi, le fait d'augmenter la vitesse de montée en température entraîne l'apparition d'une cristallisation sans éliminer complètement l'oxydation. Le chapitre II a mis en évidence le caractère très réactif de ce solide vis-à-vis de l'oxygène et la vapeur d'eau dans le domaine de température 1073 K-1273 K. C'est pourquoi le risque d'oxydation est d'autant plus grand que la vitesse de chauffage est lente. Pour favoriser la cristallisation au dépend de l'oxydation, il est donc souhaitable de travailler en programmation de température à une vitesse plus grande, et nous avons choisi 20 K.min⁻¹.

La comparaison des expériences n° 2 et n° 3 rend compte de l'influence de la masse initiale d'échantillon. La différence observée sur l'évolution de la masse en fonction du temps est visible dès l'étape de "minéralisation". En effet, la perte de masse relative à cette étape est de l'ordre de 12,7 % pour l'expérience n° 3 (~ 10 mg) et d'environ 15,9 % pour l'expérience n° 2 (~ 40 mg). En outre, une prise de masse est observée dans l'expérience n° 3 dès 1173 K ; elle atteint 0,9 % de la masse après "minéralisation", après 24 minutes de palier à 1773 K.

Remarque : Trois essais ont été réalisés d'autre part en faisant varier la masse d'échantillon mais également la taille du creuset (section) tout en conservant les mêmes conditions d'expériences. Les courbes de perte masse obtenues, ainsi que le programme de température utilisé pour les trois essais sont rassemblés sur la figure IV.5.. Le quotient masse d'échantillon/section du creuset (m/s) est indiqué dans chaque cas. Il s'avère donc en fait que c'est le quotient masse d'échantillon/section du creuset qui a une influence sur la perte de masse au cours de la "minéralisation". Dans les expériences n° 1, n° 2 et n° 4, ce quotient est d'environ 200 mg.cm⁻².

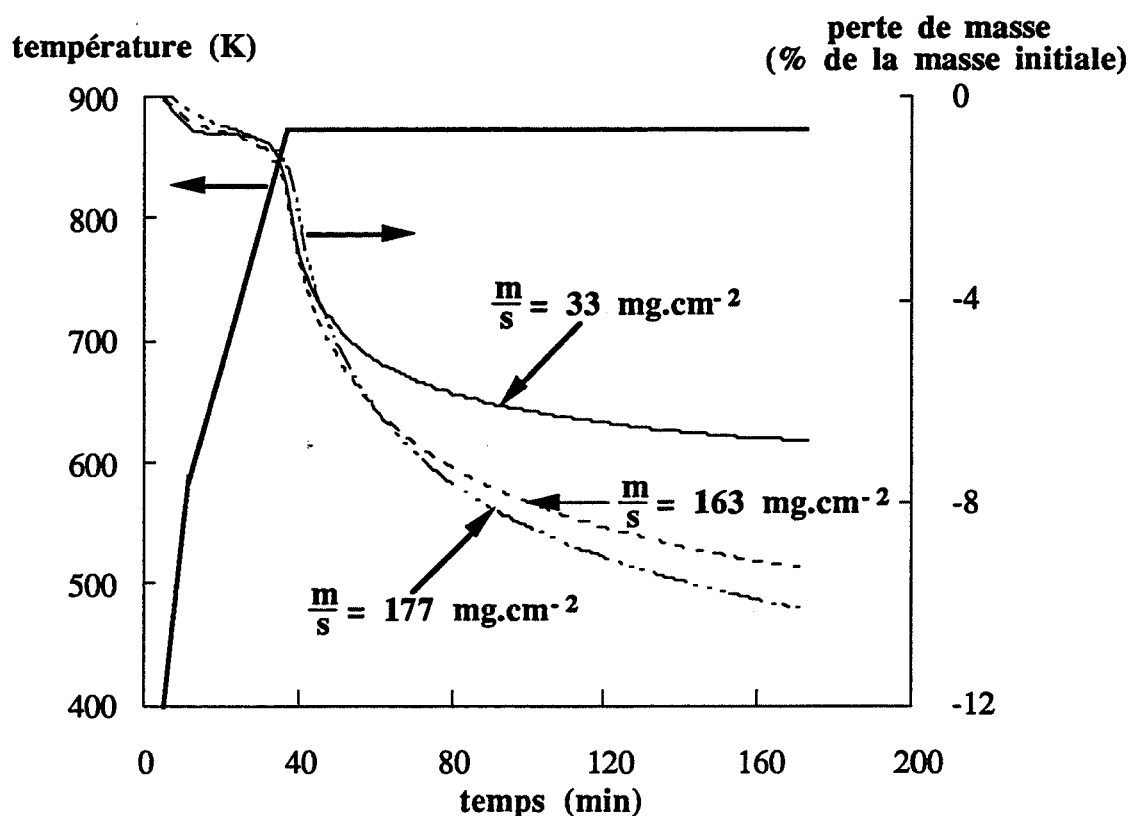


Figure IV.5. : courbes de perte de masse et programme de température en fonction du temps pour différents quotients m/s .

De plus, même sans observer de prise de masse, une oxydation a toujours lieu à la surface du solide lors de la calcination ; comme en témoigne la présence de cristaux blancs et transparents à la surface du lit de poudre. Lorsque la masse d'échantillon est très faible comme c'est le cas dans l'expérience n° 3, la surface soumise à l'oxydation correspond à la totalité de l'échantillon. La prise de masse n'est donc pas négligeable dans ce cas devant la perte de masse de la "minéralisation". C'est la raison pour laquelle la perte de masse mesurée relative à cette première étape dans l'expérience n° 3 est plus faible que celles mesurées dans les trois autres expériences car elle est compensée par le gain de masse dû à l'oxydation. De ce fait, la cristallisation à 1773 K ne peut plus avoir lieu car la quasi-totalité de l'échantillon est déjà oxydée.

Ainsi, pour maintenir l'oxydation négligeable devant les autres transformations est-il nécessaire d'utiliser un lit de poudre d'épaisseur importante. Ceci rejoint l'influence observée du quotient masse d'échantillon/section du creuset et non celle uniquement de la masse d'échantillon. Seule une mince couche à la surface du lit sera contaminée par les traces d'oxygène et de vapeur d'eau.

Ces trois expériences mettent donc en évidence une compétition entre la réaction d'oxydation et la (ou les) réaction (s) qui est (sont) à l'origine de la perte de masse à haute température. Peut-être est-il possible alors de favoriser la cristallisation au dépend de l'oxydation en augmentant la température du palier isotherme ? L'expérience n° 4 a été effectuée

dans ce but. La température de palier est 1873 K au lieu de 1773 K. La comparaison entre les figures IV.2. et IV.4. montre que nous sommes parvenus à retarder l'oxydation, puisque la perte de masse en palier à 1773 K visible dans l'expérience n° 2 mais stoppée par l'oxydation atteint son terme dans l'expérience n° 4 pendant le palier isotherme à 1873 K. L'expérience n° 4 montre que cette seconde perte de masse débute vers 1823 K. L'expérience a été interrompue dès que le signal de masse était stable. La perte de masse est de l'ordre de 19,6 % de la masse après "minéralisation". Une légère prise de masse débutait à cet instant. Le résidu est de couleur verte excepté une très fine couche en surface composée de cristaux noirs, blancs et transparents.

Le choix d'une température de palier isotherme, de 1873 K au lieu de 1773 K, conduit donc, après une perte de masse à 1873 K beaucoup plus importante qu'à 1773 K, à un résidu de couleur verte. Aucun gain de masse n'est observé.

Pour l'étude de la cristallisation, il résulte de ces expériences une procédure à suivre, en plus des mesures de purge et de dégazage adoptées, pour s'affranchir d'une oxydation importante :

- quotient masse d'échantillon/section du creuset de l'ordre de 200 mg.cm^{-2} ;
- vitesse de montée en température de l'ordre de 20 K.min^{-1} ;
- température de palier isotherme : 1873 K

Remarque : Malgré ces précautions, d'autres expériences conduites dans des conditions identiques ne conduisent pas à la même perte de masse à 1873 K. Il est intéressant de remarquer que la perte de masse enregistrée en palier à 1873 K sous balayage d'hélium est d'autant plus élevée que le creuset utilisé est usagé. Ainsi, trois expériences consécutives (respectivement J_1 , J_2 et J_3) réalisées dans le même creuset conduisent-elles aux trois courbes de perte de masse représentées sur la figure IV.6.. Le programme de température réalisé est le suivant :

- chauffage 20 K.min^{-1} jusqu'à 1873 K ;
- palier isotherme à 1873 K de durée 100 minutes.

La perte de masse après un palier de 100 minutes à 1873 K représente environ 29,6 % de la masse après "minéralisation" pour la première expérience (J_1), 30,9 % pour la deuxième (J_2) et enfin 34,3 % pour la dernière (J_3). Après ces trois expériences, de nouveaux tests de reproductibilité avec le même creuset ont fourni des résultats satisfaisants à savoir une perte de masse à 1873 K reproductible de l'ordre de 35 %.

L'observation attentive du creuset après de telles calcinations révèle la présence d'une pellicule blanche brillante qui adhère fortement sur les parois et que l'on ne peut pas retirer. Ce dépôt joue le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène et la vapeur d'eau et freine ainsi l'oxydation de l'échantillon, ce qui favorise sa cristallisation.

A ce stade de notre travail, le phénomène de cristallisation du solide associé à la perte de masse à 1873 K a simplement été déduit d'une observation de la couleur des résidus. Le paragraphe suivant présente des résultats expérimentaux complémentaires qui permettent de justifier cette hypothèse.

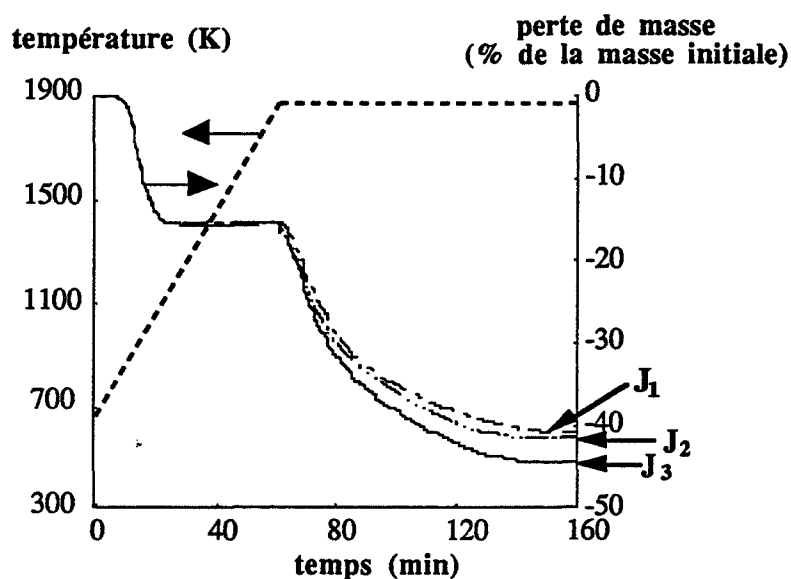


Figure IV.6. : *courbes de perte de masse et programme de température en fonction du temps (expériences J₁, J₂, J₃).*

IV.2. Phénomène de cristallisation associé à la perte de masse à 1873 K

Des calcinations ont été effectuées sous balayage d'hélium "N60" avec un protocole expérimental identique à celui utilisé dans les expériences précédentes (cf. Annexe VIII).

Le choix de la masse d'échantillon, de la vitesse de montée en température et de la température du palier isotherme est dicté par les conclusions du paragraphe précédent, soit :

- un quotient masse d'échantillon/section de creuset (m/s) d'environ 200 mg.cm⁻² (équivalent à 40 mg d'échantillon) ;
- 20 K.min⁻¹ ;
- 1873 K.

IV.2.1. Caractérisation des résidus de calcination

Trois expériences ont été réalisées consécutivement, avec un creuset ayant servi de nombreuses fois pour pouvoir comparer les courbes de perte de masse en fonction du temps.

Le traitement thermique effectué dans chacune est le suivant :

- calcination jusqu'à 1773 K sans palier isotherme ;
- calcination jusqu'à 1873 K avec un palier isotherme à 1873 K d'une durée de 16 minutes ;
- calcination jusqu'à 1873 K avec un palier isotherme à 1873 K d'une durée de 100 minutes.

La première expérience a pour but de calciner un échantillon jusqu'à une température limite précédant le début de la seconde perte de masse (environ 1823 K). C'est pourquoi le traitement thermique s'effectue jusqu'à 1773 K sans palier isotherme.

Les courbes de perte de masse en fonction du temps obtenues pour ces trois expériences sont représentées sur la figure IV.7. avec le programme de température correspondant. Trois échantillons sont ainsi recueillis. La perte de masse correspondante est indiquée dans le tableau IV.2. ainsi que le détail de leur couleur sous la forme d'un schéma.

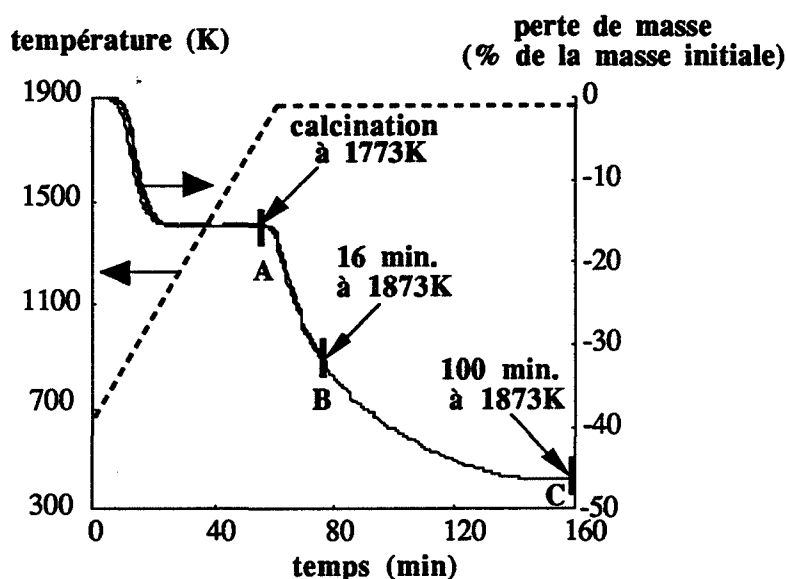


Figure IV.7. : courbes de perte de masse et programme de température en fonction du temps (échantillons A, B et C calcinés à 1773K, 1873K pendant 16 min. et 1873K pendant 100 min, voir tableau IV.2.).

Résidu	Perte de masse (% de la masse après "minéralisation")	Couleur (schéma du creuset)
A calciné jusqu'à 1773 K	0	
B calciné 16 minutes à 1873 K	18,6	
C calciné 100 minutes à 1873 K	36	

Légende :  : noir

 : vert

xxxx : cristaux blancs
et transparents

Tableau IV.2. : pertes de masse à haute température (en % de la masse de l'échantillon après sa "minéralisation") relatives à trois échantillons calcinés respectivement jusqu'à 1773 K, 1873 K (16 min) et 1873 K (100 min) avec schémas indicatifs de leur couleur finale.

L'analyse par diffraction des rayons X est utilisée pour révéler la présence de phases cristallisées dans les résidus. L'appareil est un diffractomètre Siemens D5000 muni d'un compteur proportionnel ; la raie $K\alpha$ du cuivre est utilisée. Le premier résidu (A) possède un diffractogramme caractéristique d'un solide amorphe. Les diffractogrammes des deux autres (B et C) sont représentés sur les figures IV.8. et IV.9.. Ils résultent de l'analyse de la fraction verte des deux échantillons. La partie noire du second résidu (B) est quant à elle amorphe par diffraction des rayons X. La première conclusion est que le solide cristallise durant la perte de masse à 1873 K. La partie cristallisée est de couleur verte et la cristallisation débute au fond du creuset et progresse vers le haut. La différence d'intensité absolue entre les deux diffractogrammes montre que le résidu vert issu de la calcination à 1873 K d'une durée de 16 minutes contient encore de l'amorphe contrairement à l'autre résidu (C). Une recherche automatique de phases est réalisable au moyen du fichier J.C.P.D.S.. L'attribution des pics de diffraction sur les diffractogrammes des figures IV.8. et IV.9. est donnée respectivement sur les figures IV.10. et IV.11..

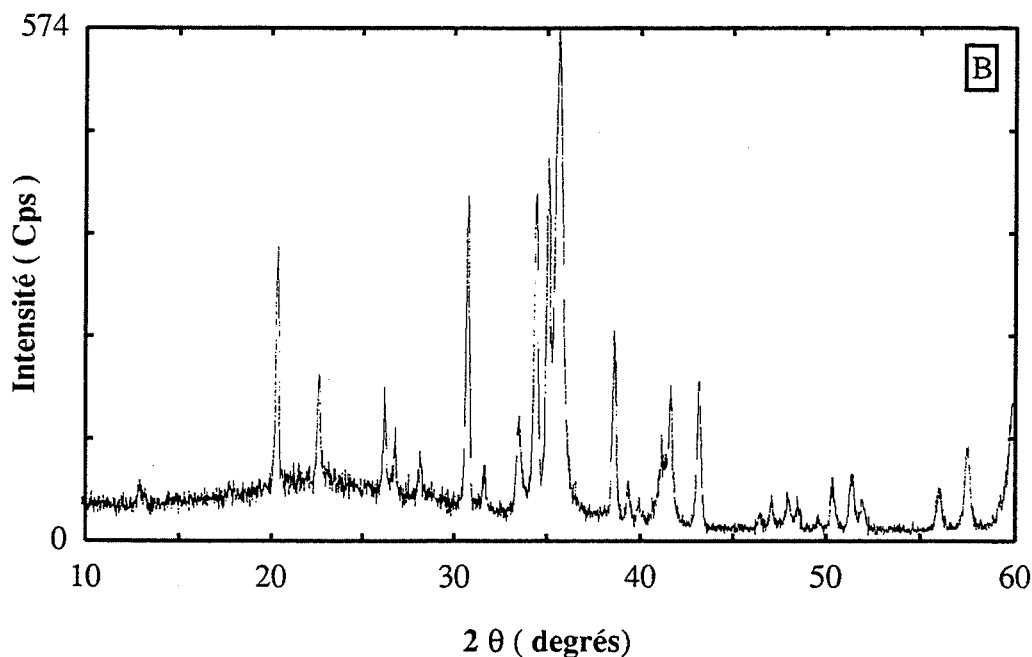


Figure IV.8. : *diffractogramme de rayons X du résidu B (fraction verte) calciné jusqu'à 1873 K pendant 16 minutes.*

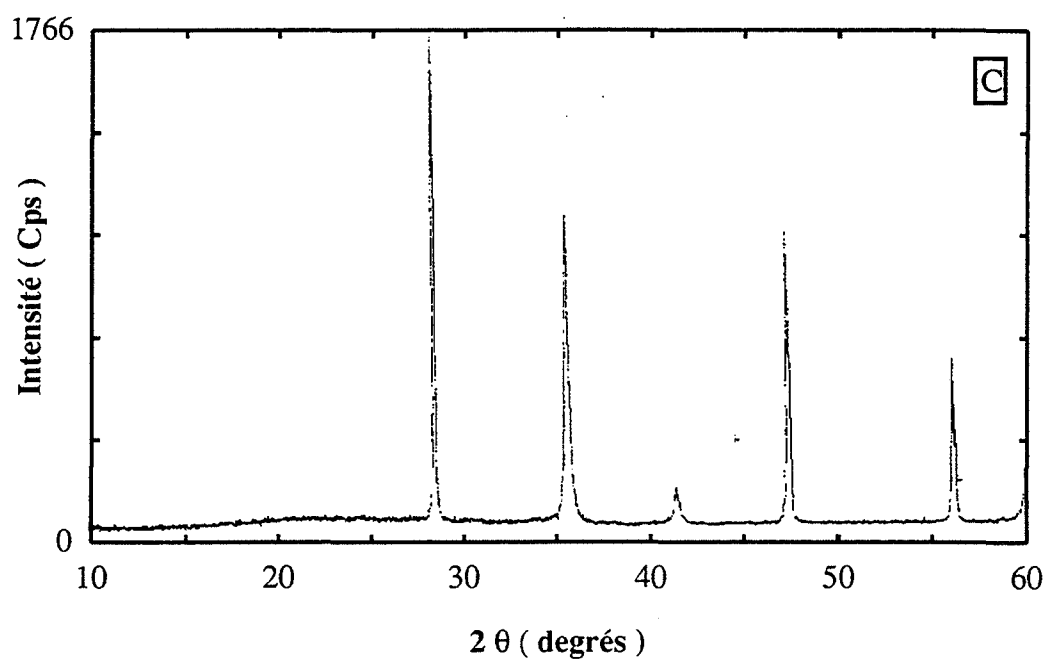


Figure IV.9. : *diffractogramme de rayons X du résidu C (fraction verte) calciné jusqu'à 1873 K pendant 100 minutes.*

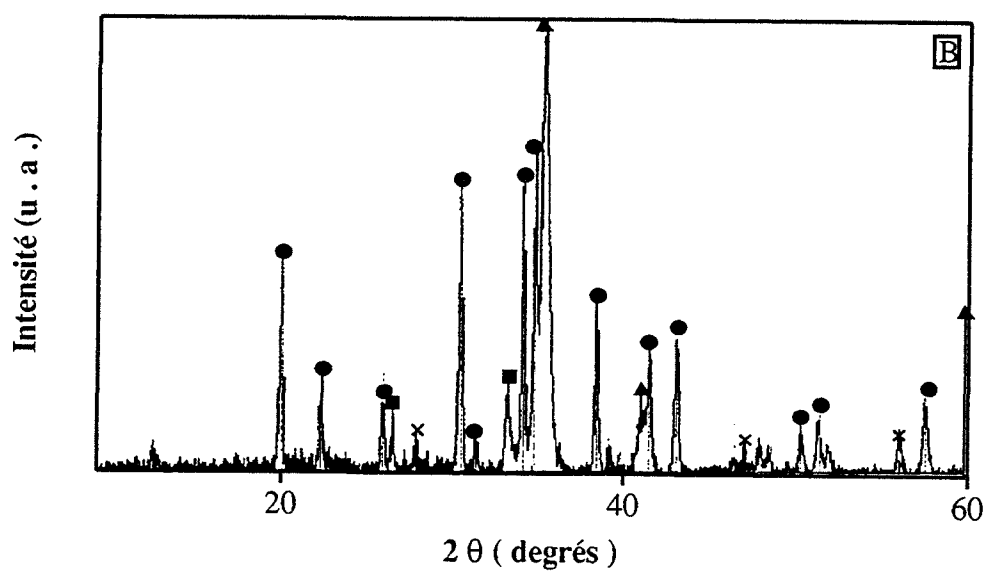


Figure IV.10.

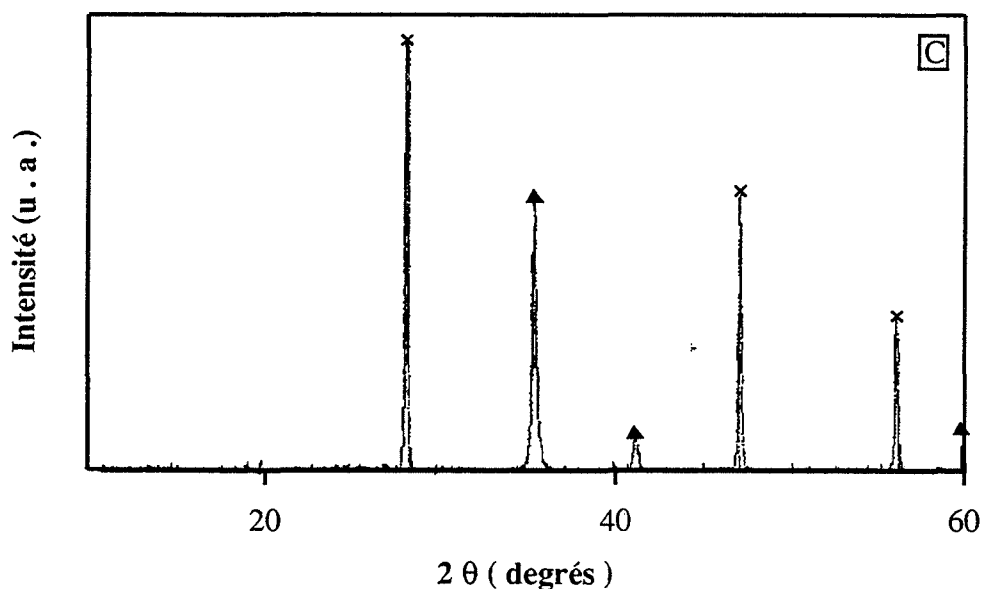


Figure IV.11.

Figures IV.10. et IV.11. : résultat de la recherche automatique de phases cristallisées sur les diffractogrammes des figures IV.8. et IV.9. après soustraction du bruit de fond.

β -SiC (▲) fiche JCPDS n° 29-1129, α -Si₃N₄ (●) 41-0360,

β -Si₃N₄ (■) 33-1160, Si (✕) 27-1402.

Les principaux pics identifiés sur le diffractogramme de la figure IV.10. correspondent aux phases cristallisées : nitrure de silicium α et carbure de silicium β . Deux pics d'intensité plus faible sont attribués à une phase silicium et deux autres à une phase nitrure de silicium β .

Les pics présents sur le diffractogramme de la figure IV.11. sont beaucoup moins nombreux. Ils correspondent aux phases carbure de silicium β et silicium (pics de faible intensité observés sur le diffractogramme précédent). Le nitrure de silicium n'est plus observé.

La cristallisation sous hélium "N60" conduit donc à la formation de deux phases : silicium et carbure de silicium β . Au début de la cristallisation, une phase nitrure de silicium α est prépondérante ; elle disparaît ensuite.

Afin d'identifier les réactions provoquant cette cristallisation, une analyse des gaz émanants des calcinations en palier isotherme à 1873 K est réalisée.

IV.2.2. Analyse des gaz émanants

L'appareillage utilisé est celui détaillé en Annexe III.

Les résultats présentés sont corrigés du bruit de fond contrôlé par des analyses régulières de gaz au cours de calcinations sans échantillon. Ils sont relatifs aux différentes calcinations réalisées jusqu'à 1873 K, sous balayage d'hélium, avec une vitesse de montée en température de 20 K.min^{-1} et une masse d'échantillon d'environ 40 mg (correspondant à un rapport m/s de 200 mg.cm^{-2}) dont les thermogrammes ont été rapportés dans les paragraphes IV.1. et IV.2..

Une première analyse a consisté à balayer la totalité du domaine des masses m/e de 0 à 100 pendant la durée de la calcination en palier à 1873 K. Le spectre obtenu n'est pas présenté ici car l'exploitation des résultats est faite manuellement à partir d'enregistrements sur papier.

Les masses détectées par le spectromètre de masse sont $m/e = 12$, $m/e = 14$, $m/e = 28$ et $m/e = 45$. Elles correspondent évidemment aux fractions ionisées des gaz émanants du four de calcination. Des analyses complémentaires ont été réalisées pour obtenir avec plus de précision les évolutions d'intensité des pics relatifs à ces quatre masses en fonction de la durée du palier isotherme. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.12. à IV.15.. La même gamme de sensibilité est utilisée pour chaque masse. Toutes sont détectées à partir du début du palier isotherme à 1873 K.

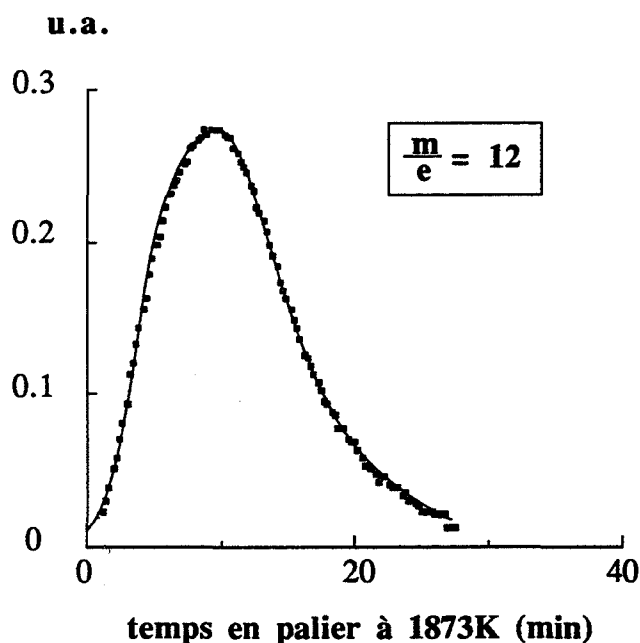


Figure IV.12.

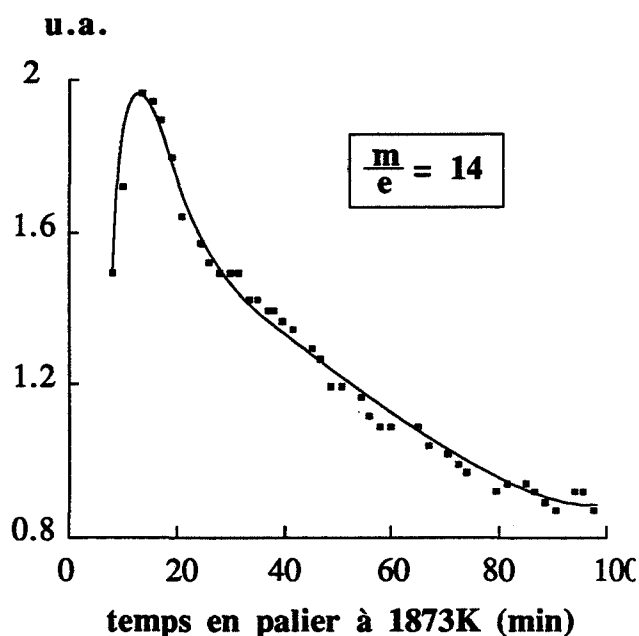


Figure IV.13.

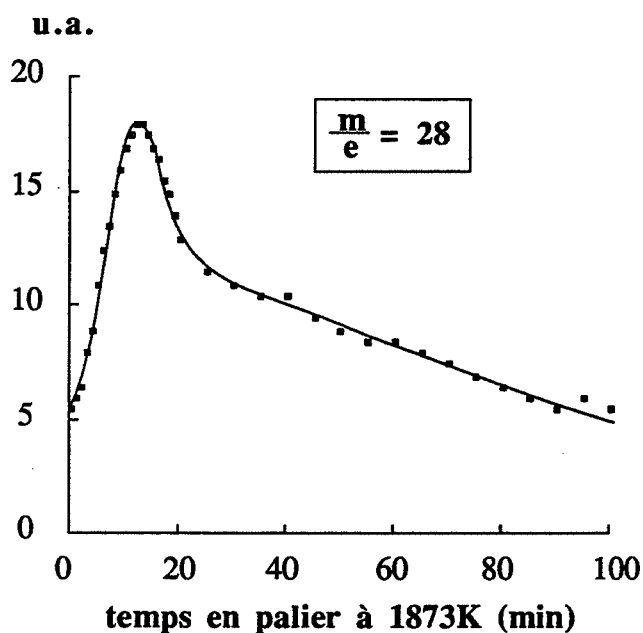


Figure IV.14.

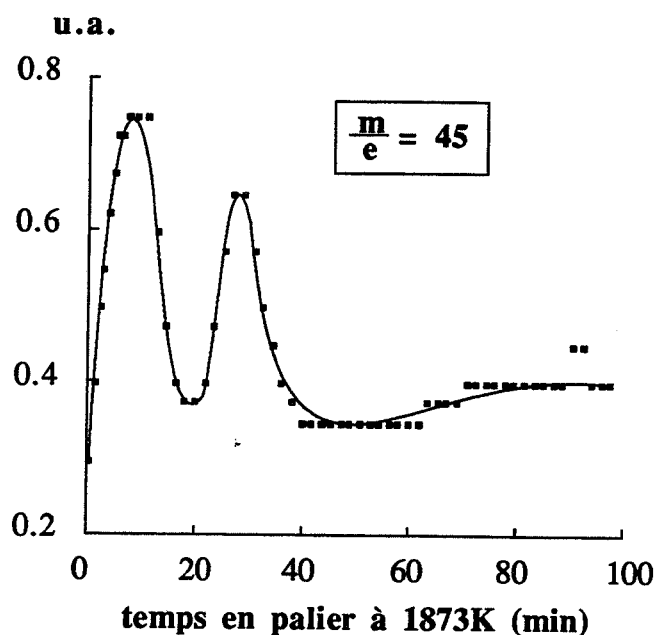


Figure IV.15.

Figure IV.12. → IV.15.: évolutions de l'intensité des pics relatifs aux masses $m/e=12, 14, 28$ et 45 en fonction du temps à $1873K$.

Parmi les gaz susceptibles d'être émis par la solution solide amorphe que constitue notre solide avant sa cristallisation, deux conduisent au même pic principal en spectrométrie de masse, centré sur la masse $m/e = 28$; ce sont l'azote (N_2) et le monoxyde de carbone (CO). Ils se distinguent l'un de l'autre par leurs pics secondaires.

Les fractions ionisées que donnent ces deux gaz sont rassemblées dans le tableau IV.3. avec leur nombre de masse correspondant.

Azote (N_2)	N_2^+	N^{++}	$^{15}N^{14}N^+$		
	28	14	29		
Monoxyde de carbone (CO)	CO^+	C^+	O^+	$^{13}CO^+$	CO^{++}
	28	12	16	29	14

Tableau IV.3. : fractions ionisées détectées par spectrométrie de masse de l'azote et du monoxyde de carbone avec leur nombre de masse correspondant.

Afin de préciser s'il se produit au début de la cristallisation des dégagements simultanés d'azote et de monoxyde de carbone, il est donc nécessaire d'examiner les intensités

relatives de chacun des pics de masse 12, 14 et 28. Le rapport des intensités des pics relatifs à la masse 14 et à la masse 28 est égal à 0,10, celui des intensités des pics relatifs aux masses 12 et 28 est égal à 0,02.

L'analyse d'azote pur dans le spectromètre de masse utilisé dans ces expériences conduit à un rapport d'intensités entre les pics relatifs aux masses 14 et 28 d'environ 0,10. Il ne nous a pas été possible d'analyser de la même façon du monoxyde de carbone pur, pour des raisons de sécurité. Néanmoins, la fraction ionisée (CO^{++}) de masse 14 issue de ce gaz est en quantité nettement moins importante (par rapport à la masse 28) comparativement à l'azote pur (rapport des intensités de masses 14 et 28 dans le monoxyde de carbone inférieur à 0,01 [49]). Nous pouvons donc affirmer, avec ces résultats, qu'il se produit effectivement des dégagements simultanés d'azote et de monoxyde de carbone au début de la cristallisation. D'autre part, comme le rapport des intensités des pics relatifs aux masses 14 et 28 est égal approximativement dans nos expériences au rapport que l'on trouve dans le cas d'azote pur, il semble que le dégagement d'azote soit majoritaire.

La masse $m/e = 45$ ne correspond à aucun gaz susceptible d'être produit au cours de la cristallisation. Seul du monoxyde de silicium (SiO), de masse voisine ($m/e = 44$ pour la fraction SiO^+), pourrait se former. Or, la masse 44 n'est pas détectée. Toutefois, on peut faire l'hypothèse que ce composé gazeux, dont l'instabilité est connue par ailleurs, s'hydrolyse au contact de traces de vapeur d'eau, dans son transfert vers le spectromètre de masse ou dans la chambre d'ionisation. Dans ce cas, seule la fraction SiOH^+ de masse 45 serait détectée. La production de monoxyde de silicium est également suspectée par l'observation d'infimes traces blanches, sur les parois froides de l'installation (dépôt de silice vraisemblablement).

A notre connaissance, l'existence du monoxyde de silicium gazeux a été prouvée expérimentalement par une seule équipe de chercheurs jusqu'à présent, au moyen d'un appareillage spécifique [26].

L'analyse chimique élémentaire d'un résidu de couleur verte obtenu après 100 minutes de calcination à 1873 K confirme la formation des gaz : azote, monoxyde de carbone et monoxyde de silicium. Les résultats des dosages de carbone et de silicium sont les suivants, exprimés en pourcentage massique :

- 16,5 % de carbone,
- 68,6 % de silicium.

Dans la mesure où l'on observe des dégagements de monoxyde de carbone et de monoxyde de silicium gazeux et la formation de cristaux blancs et transparents à la surface des échantillons (silice (SiO_2) très probablement) non pris en compte par l'analyse, l'hypothèse de l'absence d'oxygène dans l'échantillon analysé est acceptable. Par ailleurs, celui-ci est exempt également d'hydrogène à 1873 K. Il est donc possible de calculer sa teneur en azote : 14,9 %. Par différence entre ces valeurs et celles relatives au précurseur initial, une estimation des quantités de carbone, d'hydrogène, d'azote, de silicium et d'oxygène perdues est obtenue. Pour cela, tous les pourcentages doivent être ramenés à la même masse de précurseur pyrolysé (par connaissance de la masse initiale et de la perte de masse).

Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau IV.4..

Elément	Précurseur initial	Résidu vert	Perte
Carbone	20,7	9,5	11,2
Hydrogène	5,9	-	5,9
Azote	26,4	8,6	17,8
Silicium	45,3	39,7	5,6
Oxygène	1,7	-	1,7

Tableau IV.4. : teneurs en éléments du précurseur et du résidu de couleur verte et quantités perdues (% de la masse de précurseur pyrolysé).

Les pertes d'azote et de silicium sont effectivement décelées par analyse. Vérifions toutefois que ces valeurs d'analyse sont cohérentes avec les valeurs de thermogravimétrie.

Dans l'hypothèse où la totalité du carbone et de l'hydrogène est perdue pendant la "minéralisation", la perte de masse résultante serait de 17,1 %. La valeur mesurée par analyse thermogravimétrique est plus faible : 15,5 %. La différence s'explique par le fait qu'une faible quantité de carbone et d'hydrogène est perdue à plus haute température sous forme de monoxyde de carbone (à 1873 K) et d'hydrogène (jusqu'à 1773 K).

Les pertes d'azote, de silicium et d'oxygène résultent de dégagements d'azote et de monoxyde de silicium lors de la cristallisation à 1873 K. Il apparaît tout de suite que la quantité d'oxygène présente initialement dans le précurseur ne correspond pas à celle perdue, liée au silicium. En effet, la perte de 5,6 % de silicium équivaut à une perte de 8,8 % de monoxyde de silicium entraînant ainsi la perte de 3,2 % d'oxygène. Or, le précurseur n'en contient que 1,7 %. L'oxygène consommé provient donc d'une source extérieure au solide : l'atmosphère gazeuse. Le cumul des pertes en azote et monoxyde de silicium gazeux correspond à une perte de masse globale de 26,6 %. La même valeur est trouvée par l'analyse thermogravimétrique. Bien qu'il se forme un peu de monoxyde de carbone au début de la cristallisation, non comptabilisé dans le calcul, les résultats d'analyse élémentaire sont tout à fait en accord avec ceux obtenus par thermogravimétrie.

L'analyse des gaz émanants apporte davantage d'informations sur la façon dont sont produits les gaz identifiés : azote, monoxyde de carbone et monoxyde de silicium. Ils sont tous détectés dès le début de la cristallisation en palier à 1873 K comme nous l'avons déjà observé sur les figures IV.12. à IV.15.. Toutefois, il faut remarquer que la masse 12 n'est plus détectée après 30 minutes de palier tandis que les masses 14 et 28 le sont jusqu'à la fin du palier isotherme à 1873 K (dans la limite de détection de l'appareil). Ceci signifie qu'il se produit, au début de la cristallisation, une première réaction par laquelle se forment du monoxyde de carbone et de l'azote. Une seconde réaction est à l'origine d'un dégagement persistant d'azote seul.

L'allure des variations de l'intensité du pic relatif à la masse 45, représentée sur la

figure IV.15. révèle l'existence de deux maxima. Le dégagement de monoxyde de silicium se produit donc en deux temps, d'où l'existence très probable de deux "sources" de monoxyde de silicium. Le premier maximum coïncide avec les dégagements des autres gaz. La première réaction considérée ci-dessus produit donc outre du monoxyde de carbone et de l'azote, du monoxyde de silicium. Le deuxième maximum survient près de vingt minutes après, il met donc en jeu des éléments différents de la solution solide. Le fait d'observer deux formations distinctes de monoxyde de silicium peut s'expliquer par la provenance des atomes d'oxygène concernés. Dans un premier temps, c'est l'oxygène présent dans le solide qui réagit ; dans un deuxième temps, c'est l'oxygène gazeux présent dans l'atmosphère de calcination. Comme celui-ci doit d'abord diffuser au travers le solide (contrairement à l'oxygène du réseau) avant de réagir avec les atomes de silicium, le monoxyde de silicium ainsi formé apparaît plus tard. La formation de monoxyde de silicium par de l'oxygène gazeux est en effet suggérée par les résultats d'analyse élémentaire pour lesquels il a été nécessaire de considérer un apport d'oxygène au solide.

A ce stade de l'étude de la cristallisation, la connaissance des gaz émis et des phases cristallisées qui se forment nous permet d'écrire un schéma réactionnel.

IV.2.3. Schéma réactionnel de la cristallisation

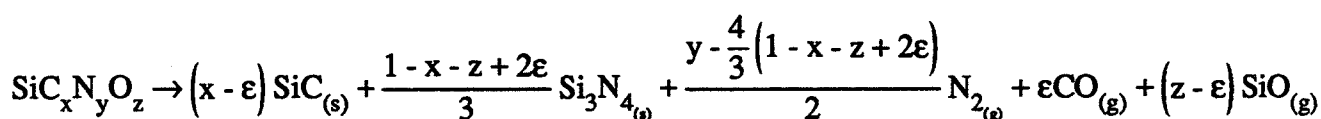
Les informations obtenues concernant la cristallisation du solide sous hélium sont résumées dans le tableau IV.5. suivant :

Stades de la cristallisation	Phases cristallisées	Gaz émis
Début de la cristallisation	α -Si ₃ N ₄ , β -SiC	N ₂ , CO, SiO
Fin de la cristallisation	β -SiC, Si	N ₂ , SiO

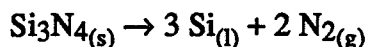
Tableau IV.5. : nature des phases cristallisées et des gaz émis au cours de la cristallisation.

Une première réaction doit donc conduire à la formation d'une part de nitrure et de carbure de silicium cristallisés et d'autre part d'azote, de monoxyde de carbone et de monoxyde de silicium gazeux.

Une formulation du solide amorphe à 1873 K peut s'écrire : SiC_xN_yO_z. La réaction s'écrit alors :

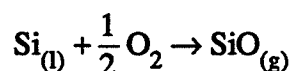


En raison de son instabilité thermodynamique sous hélium (cf. étude du système Si-C-N-O, § I.2.1.), la phase $\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$ se décompose au fur et à mesure de sa formation par la réaction suivante :



Cette réaction constitue la deuxième réaction produisant de l'azote tout au long de la cristallisation. D'autre part, la présence de silicium cristallisé et l'absence totale de nitrure de silicium dans les résidus de couleur verte sont de ce fait expliquées.

La première réaction que l'on a écrite ci-dessus rend compte de la première "source" de monoxyde de silicium au moyen de l'oxygène présent dans le solide amorphe. La deuxième "source" provient comme on l'a vu, d'une réaction avec l'oxygène gazeux après qu'il ait diffusé. Ces molécules d'oxygène peuvent oxyder par exemple le silicium formé par la réaction de décomposition du nitrure de silicium, par la réaction suivante :



L'étude cinétique proprement dite de la cristallisation n'a pu être plus approfondie dans le but d'écrire un mécanisme, du fait des difficultés expérimentales rencontrées. En effet, une haute température est exigée ainsi qu'un appareillage exempt de micro-fuites et de matériaux soumis à un dégazage permanent. Le seul four à notre disposition résistant à 1873 K est celui du thermoanalyseur Setaram de type "TAG24". Les tubes d'alumine situés dans les fours maintiennent dans l'atmosphère de calcination une pression partielle d'oxygène résiduelle (de l'ordre de 10^{-12} Pa), susceptible d'oxyder le solide. Mais la difficulté la plus importante est due au dégagement présumé de monoxyde de silicium. Ce composé gazeux réagit avec le fil de platine rhodié qui constitue l'anse du creuset, et avec ceux des suspensions de thermogravimétrie et du thermocouple de régulation pour former un alliage silicium-platine (observé par diffraction de rayons X sur une anse de creuset utilisé) les endommageant considérablement. Ce gaz est également néfaste pour le spectromètre de masse.

En revanche, il nous a paru judicieux d'étudier s'il existait un lien entre la "minéralisation" et la cristallisation. Le but recherché est de parvenir à maîtriser la structure du solide en fin de traitement thermique.

IV.3. Recherche d'une corrélation entre la composition du solide amorphe minéralisé et la composition du solide cristallisé

Les expériences entreprises ont consisté à produire dans un premier four des composés minéralisés amorphes, de teneurs variables en carbone et hydrogène. L'étude de la "minéralisation" (III.2.) a montré la possibilité de modifier ces taux par calcination du précurseur sous atmosphère contrôlée d'hydrogène et de méthane en agissant sur les valeurs des pressions partielles de ces deux gaz.

Les différents échantillons ont été calcinés ensuite dans un autre four jusqu'à 1873 K sous balayage d'azote dans le but de stabiliser la phase Si_3N_4 qui se forme et de réduire ainsi le dégagement de monoxyde de silicium. Ces expériences ont été réalisées au Centre de Recherches des Carrières de Rhône-Poulenc dans un four en graphite.

IV.3.1. Préparation des échantillons minéralisés amorphes

La préparation de ces échantillons de diverses compositions nécessite une procédure expérimentale identique à celle employée dans les expériences en isotherme pour l'étude de la "minéralisation" (cf. Annexe V). Néanmoins, l'analyse élémentaire des résidus des calcinations à 823 K sous atmosphère d'hydrogène et de méthane (cf. III.1.3.) a révélé des taux d'oxygène très élevés. Du fait de cette importante oxydabilité vers 873 K, il est préférable de calciner les échantillons jusqu'à environ 1473 K après le traitement isotherme. Ils seront ainsi moins exposés à l'oxydation lors de la remise à l'air et pourront cristalliser ultérieurement à plus haute température. Ce traitement thermique jusqu'à environ 1473 K nous oblige à utiliser une autre thermobalance. L'appareil est celui employé pour les expériences exposées dans le chapitre IV.1. (décrit en Annexe III). Le protocole expérimental utilisé est décrit en Annexe IX. Après le palier isotherme à 873 K, l'augmentation de la température jusqu'à 1523 K exactement est effectuée sous hélium car sous balayage d'hydrogène et de méthane, l'oxydation ne pouvait être évitée. En effet, le degré de pureté du mélange gazeux hydrogène-méthane utilisé n'est pas aussi élevé que celui de l'hélium pur.

Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier le rapport de la pression partielle d'hydrogène à celle de méthane, noté $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ et également les pressions partielles en maintenant dans le balayage en isotherme à 873 K le rapport constant.

Deux expériences supplémentaires ont consisté à utiliser respectivement un mélange hydrogène/azote et méthane/azote pour la calcination à 873 K. Le but était d'encadrer les compositions des échantillons précédents par deux compositions extrêmes obtenues avec des rapports $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ infini et nul.

Les valeurs des pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées dans chaque expérience, et les rapports $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ correspondants, sont donnés dans le tableau IV.6. avec les valeurs des pertes de masse enregistrées à 873 K et à 1523 K après les paliers isothermes. Les figures IV.16. à IV.19. représentent les courbes de perte de masse en fonction du temps relatives respectivement aux échantillons 1 à 4, 5 à 8, 1 et 8, 5 et 9, complétées du programme de température.

Numéro de l'échantillon préparé	P_{H_2} (kPa)	P_{CH_4} (kPa)	P_{H_2}/P_{CH_4}	Perte de masse à 873 K (% de la masse initiale)	Perte de masse à 1523 K (% de la masse initiale)
1	0	50,66	0	10,60	17,51
2	3,73	63,33	0,06	10,75	17,74
3	2,93	12,40	0,24	10,83	17,70
4	12,00	15,73	0,76	11,61	18,32
5	5,07	1,01	5	11,62	18,22
6	13,59	0,74	18,33	11,39	18,15
7	69,99	0,67	105	11,57	18,37
8	50,66	0	(∞)	11,54	18,35
9	25,33	5,07	5	11,60	18,47

Tableau IV.6. : valeurs des pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées à 873 K dans les expériences de préparation des échantillons 1 à 9 et résultats en terme de pertes de masse.

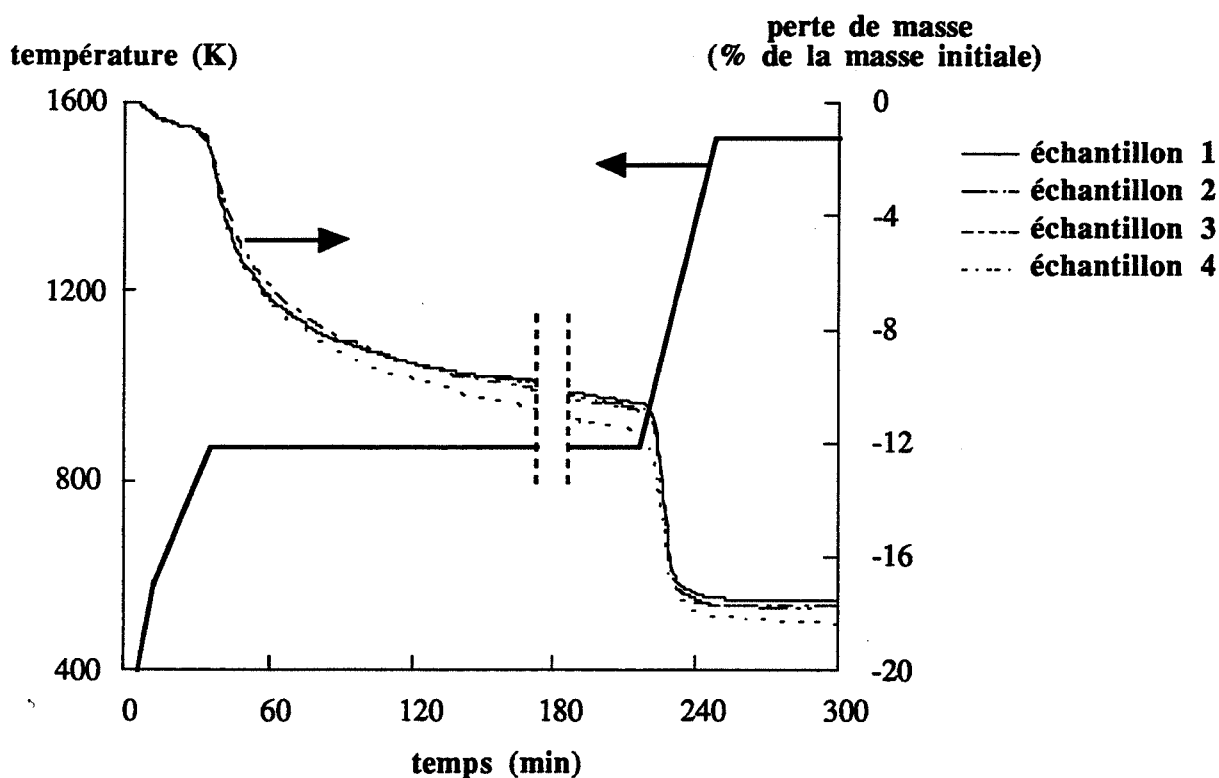


Figure IV.16.

Remarque : Les échantillons 1, 5, 8 et 9 se distinguent des autres par un protocole expérimental légèrement différent. Comme il est précisé en Annexe IX, le balayage de gaz établi pendant la calcination à 873 K résulte du mélange de trois gaz : azote pur, hydrogène ou méthane purs (au choix) et mélange précis d'hydrogène, de méthane et d'azote (de composition molaire 25 % - 5 % - 70 %).

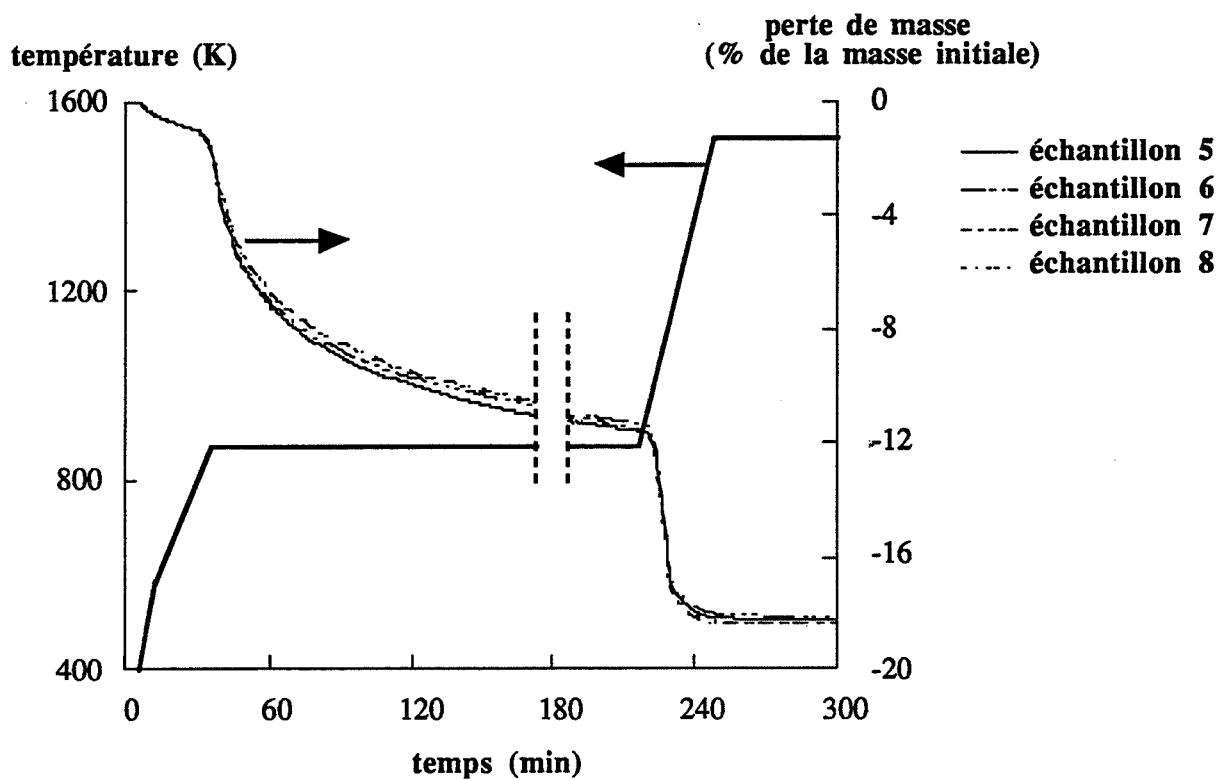


Figure IV.17.

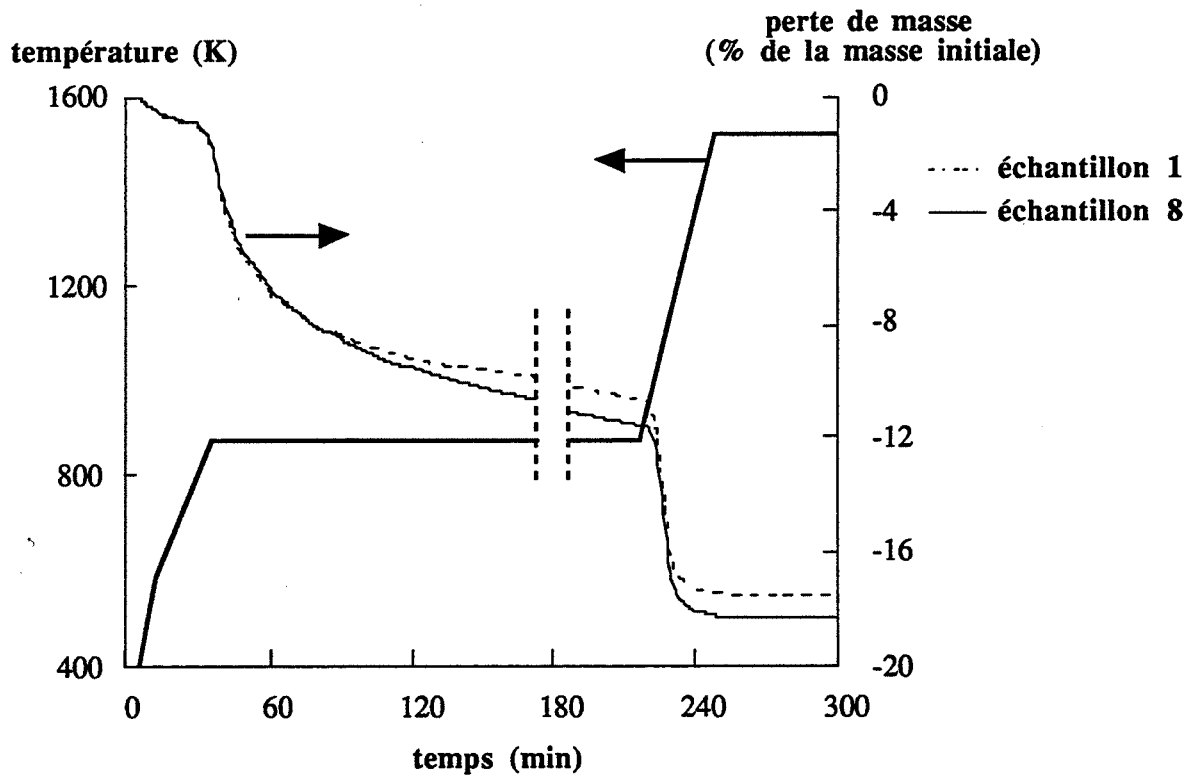


Figure IV.18.

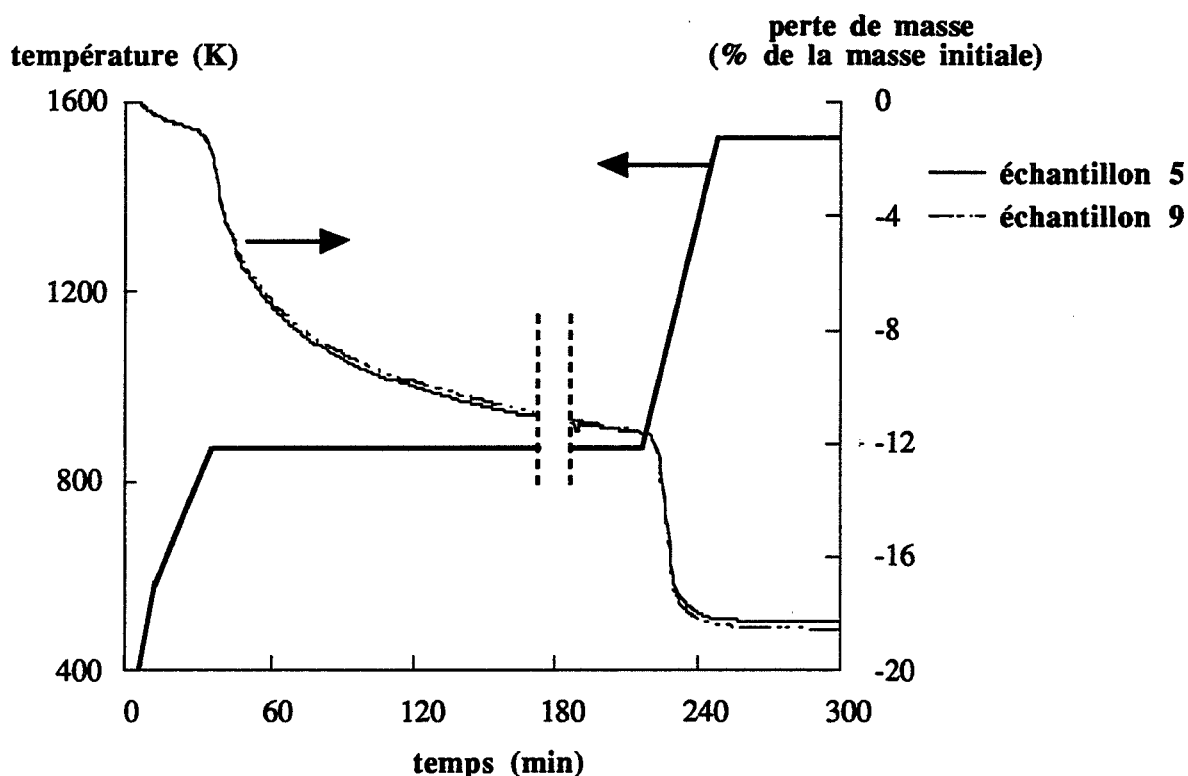


Figure IV.19.

Figure IV.16. —→IV.19. : courbes de perte de masse et programme de température en fonction du temps (préparation des échantillons 1 à 4, 5 à 8, 1 et 8, 5 et 9 respectivement, voir tableau IV.6.).

Dans la préparation des échantillons 1, 5 et 8, le balayage gazeux est un mélange de deux gaz dont la composition est la suivante :

- azote pur - méthane pur pour l'échantillon 1,
- azote pur - hydrogène pur pour l'échantillon 8,
- azote pur - mélange hydrogène/méthane/azote (25-5-70) pour l'échantillon 5.

L'échantillon 9 quant à lui a été préparé au moyen du seul mélange contenant 25 % d'hydrogène, 5 % de méthane et 70 % d'azote (% molaire). Sa préparation diffère de celle de l'échantillon 5 car les pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées sont différentes bien que leur rapport soit constant et égal à 5.

Il est fort probable que les pertes de masse relatives aux autres échantillons (2, 3, 4, 6, 7) soient légèrement plus faibles car le fait de mélanger plusieurs gaz entraîne une "contamination" en oxygène et vapeur d'eau d'autant plus élevée que le nombre de gaz utilisés est grand.

Les deux pertes de masse observées sur chaque courbe sont dues toutes les deux à

l'étape de "minéralisation" ; la deuxième apparaît lorsque la température augmente après l'isotherme. Comme nous avons vu que des états d'équilibre étaient atteints en isotherme à la fin de la "minéralisation", l'augmentation de température jusqu'à 1523 K modifie les valeurs des constantes d'équilibres et par là-même les états d'équilibre. Ceci provoque la seconde perte de masse observée.

Il est important de vérifier que la valeur de la première perte de masse (correspondant à la température de 873 K) est une fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé au cours de la calcination isotherme comme cela a été trouvé avec l'étude de la "minéralisation" (§ III.2.).

Les différences entre les valeurs des pertes de masse relatives aux échantillons 2 à 7 ne sont pas très nettes en raison probablement du manque de précision dans les valeurs des pressions partielles des gaz du balayage. Toutefois, l'existence de ces différences est confirmée par la figure IV.18. comparant les deux échantillons (1 et 8) de composition extrême. En outre, ces différences sont conservées jusqu'à 1523 K bien que les calcinations jusqu'à cette température se poursuivent sous hélium pour toutes les expériences. Ceci signifie que les états d'équilibre de la "minéralisation" relatifs à la température de 1523 K ne sont pas encore atteints lorsque les expériences sont interrompues.

Les expériences conduisant aux deux échantillons 5 et 9 permettent de vérifier expérimentalement un résultat obtenu par la modélisation thermodynamique de la "minéralisation", à savoir que la perte de masse (notée $\Delta m(\infty)$ dans l'étude thermodynamique du paragraphe III.2.) est une fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} seulement. Dans la préparation des échantillons 5 et 9, le rapport p_{H_2}/p_{CH_4} a été maintenu constant (égal à 5) tandis que les pressions partielles d'hydrogène et de méthane ont été modifiées. L'avantage de réaliser ce test avec un balayage d'hydrogène et de méthane plutôt qu'une atmosphère statique où les pressions partielles sont fixées initialement (comme c'était le cas dans les calcinations isothermes présentées dans le paragraphe III.2.) est la certitude d'avoir un rapport p_{H_2}/p_{CH_4} constant tout au long de la calcination. La figure IV.19. représente les courbes de pertes de masse en fonction du temps relatives aux deux expériences. Les pertes de masse (dont les valeurs aux paliers isothermes sont indiquées dans le tableau IV.6.) sont quasiment identiques tant à la fin de la calcination isotherme à 873 K qu'à 1523 K. Ce résultat apporte donc une preuve supplémentaire de la validité du modèle thermodynamique de "minéralisation" présenté dans le paragraphe III.2..

Intéressons-nous maintenant aux neuf échantillons préparés, issus de ces calcinations jusqu'à 1523 K. Il s'agit de comparer leur comportement au cours de l'étape de cristallisation. Le paragraphe suivant présente le résultat de la calcination de ces neuf échantillons à 1873 K.

IV.3.2. Cristallisations comparées des échantillons minéralisés amorphes de compositions différentes

Les expériences ont été réalisées dans un four en graphite sous balayage d'azote, dans lequel les thermocouples de température et de régulation sont isolés du flux gazeux. Les endommagements causés par le monoxyde de silicium ne sont donc plus à craindre. La

procédure expérimentale est détaillée en Annexe X. L'inconvénient de ce nouveau procédé est de ne pas pouvoir suivre l'évolution de la masse d'échantillon au cours du temps. La perte de masse globale, après calcination, est calculée par différence de pesée.

Ne disposant pas de l'analyse thermogravimétrique in situ, il a été nécessaire d'effectuer plusieurs expériences à différentes températures de calcination afin de choisir une température de calcination selon deux critères. Le premier est de recueillir un résidu ayant subi une perte de masse mesurable, de façon à discerner d'éventuelles variations d'un échantillon à l'autre. Le second est d'obtenir un résidu suffisamment cristallisé pour permettre un dosage quantitatif des phases cristallisées par diffraction des rayons X.

Choix de la température du traitement thermique :

Les expériences préliminaires dont le but était de choisir une température de traitement thermique ont été réalisées sur des échantillons standards (que l'on nommera P-1, P-2, P-3 et P-4), au préalable préparés en grande quantité dans le même four graphite, à 1473 K sous balayage d'azote. Aucune trace d'oxydation ni de cristallisation n'est présente initialement dans ces échantillons.

Le tableau IV.7. présente le détail des traitements thermiques imposés à ces échantillons.

Echantillon	Température de calcination (K)
P-1	1573
P-2	1673
P-3	1773
P-4	1873

Tableau IV.7. : température maximale du traitement thermique imposé aux échantillons P-1, P-2, P-3 et P-4.

Les pertes de masse occasionnées par ces traitements sont représentées sur la figure IV.20. en fonction de la température de calcination. Seul le traitement à 1873 K d'une durée de soixante minutes entraîne une perte de masse appréciable (10,65 % de la masse d'échantillon introduite initialement dans le four).

Les diffractogrammes de rayons X de chacun de ces échantillons sont nécessaires pour savoir si ces expériences suffisent à déterminer la température de calcination. Ils sont représentés respectivement sur les figures IV.21., IV.22., IV.23. et IV.24..

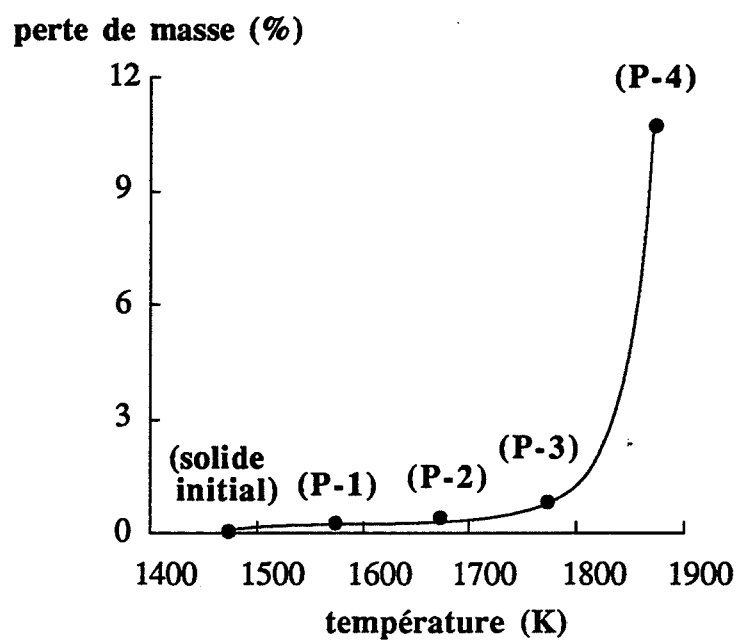


Figure IV.20. : pertes de masse en fonction de la température de calcination (échantillons P-1, P-2, P-3, P-4, voir tableau IV.7.).

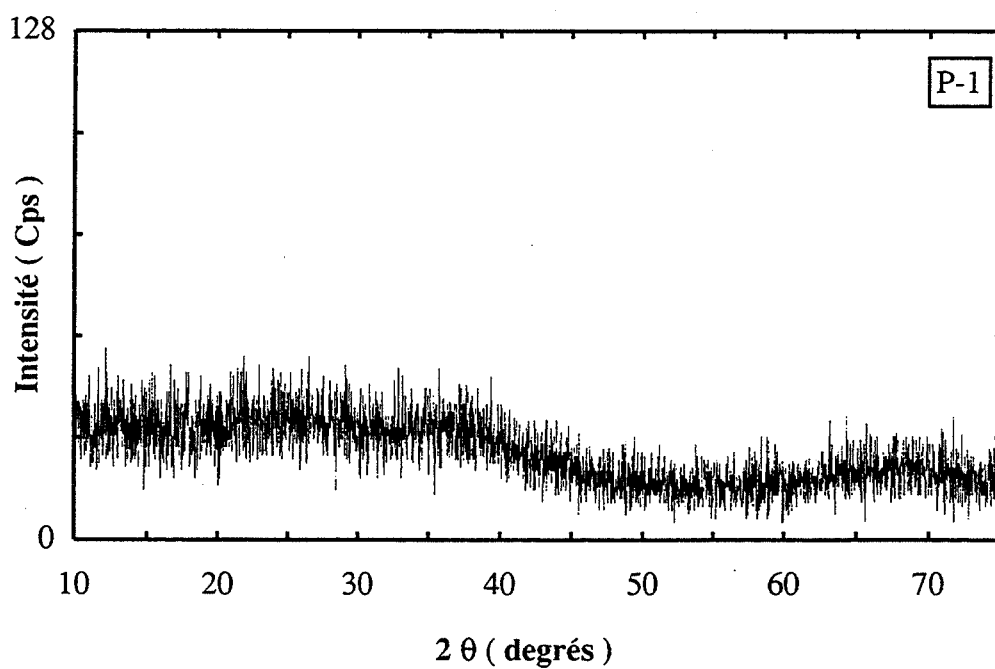


Figure IV.21.

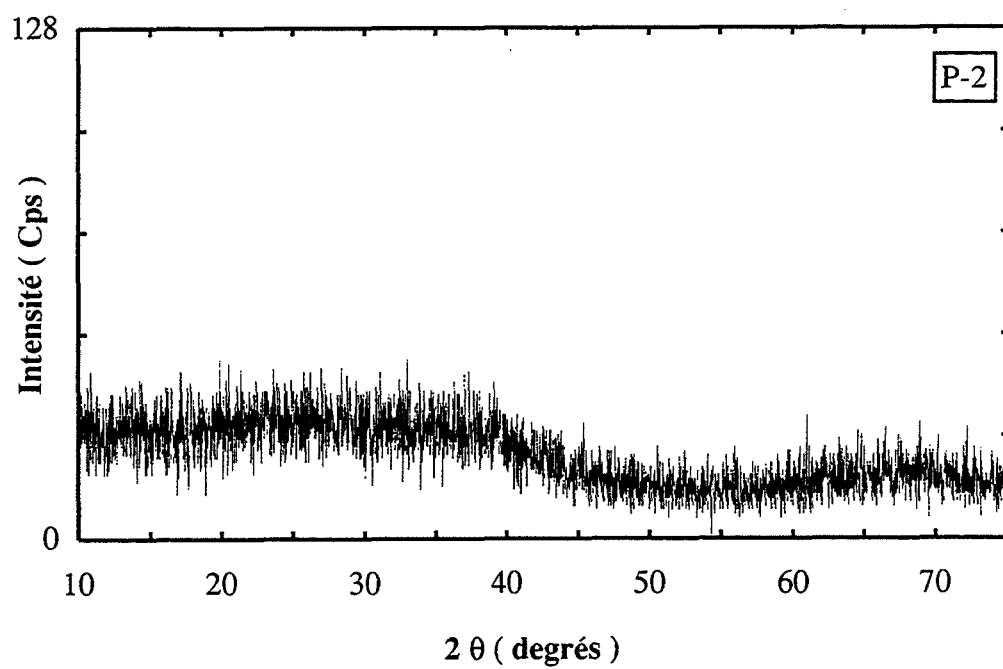


Figure IV.22.

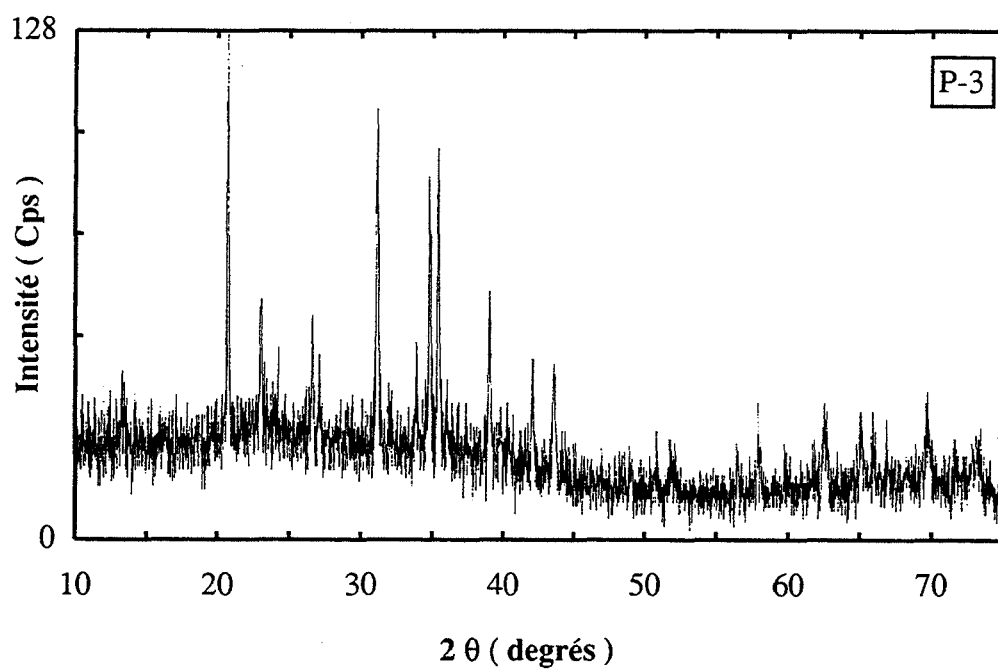


Figure IV.23.

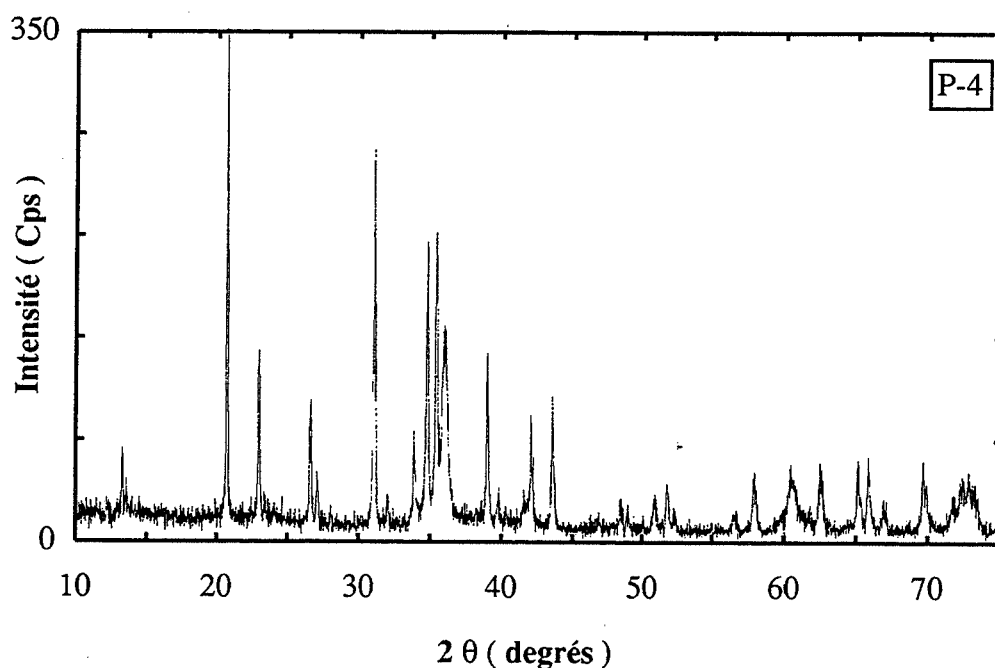


Figure IV.24.

Figure IV.21. —► IV.24. : *diffractogrammes de rayons X des échantillons P-1, P-2, P-3 et P-4.*

Des pics de diffraction apparaissent dans l'échantillon P-3. Ils sont toutefois encore de trop faible intensité pour procéder à des mesures quantitatives d'intensité. L'échantillon P-4 présente quant à lui un diffractogramme dans lequel les pics de diffraction sont suffisamment bien résolus, indiquant un degré d'avancement de cristallisation beaucoup plus important.

En conclusion, le traitement thermique de 60 minutes à 1873 K semble approprié pour distinguer d'éventuelles variations de comportement vis-à-vis de la cristallisation. Les neuf échantillons préparés précédemment y ont donc été soumis.

IV.3.2.1. Résultats des essais de cristallisation

Comme dans les expériences préliminaires réalisées sous balayage d'hélium (cf. IV.1.), le creuset dans lequel l'échantillon est placé se recouvre au fur et à mesure des expériences d'une pellicule résistante. Entre chaque essai, le creuset est nettoyé ; la pellicule déposée est retirée au moyen d'une pince en acier et jetée.

Les pertes de masse occasionnées par ce traitement de 60 minutes à 1873 K, relatives aux échantillons 1 à 9, sont indiquées sur la figure IV.25. en fonction du rapport PH_2/PCH_4 fixé

au cours de leur préparation. Les pertes de masse sont exprimées en pourcentage de la masse initiale d'échantillon introduite dans le four, c'est-à-dire de solide amorphe minéralisé. Pour pouvoir placer sur la figure les points relatifs aux échantillons 1 et 8, les valeurs du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} auquel ils correspondent sont prises égales respectivement à 10^{-4} et 10^4 . Les points de cette figure ne se placent pas rigoureusement sur une courbe, néanmoins il semblerait que la perte de masse à 1873 K est d'autant plus élevée que le rapport p_{H_2}/p_{CH_4} est faible.

perte de masse à 1873K
 (% de la masse après
 "minéralisation")

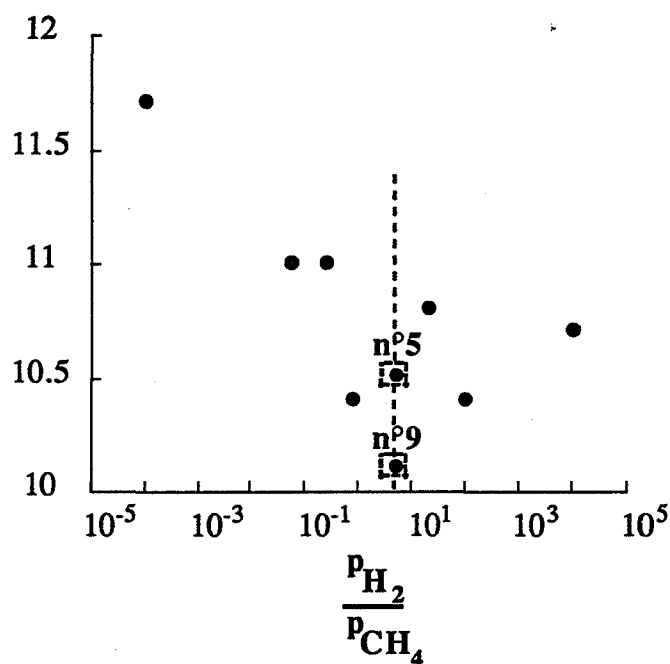


Figure IV.25. : pertes de masse à 1873K en fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé à 873K (échantillons 1 à 9).

Si nous représentons de la même façon, la perte de masse globale due à la "minéralisation", mesurée après le traitement à 1523 K effectué lors de la préparation des échantillons 1 à 9, la figure IV.26. est obtenue. Son sens de variation vis-à-vis du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} est l'inverse du précédent. Ceci conduit à une perte de masse globale subie par les échantillons lors de leur calcination depuis le stade de précurseur jusqu'à 1873 K sensiblement identique quelle que soit la valeur du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé pendant l'étape de "minéralisation". La figure IV.27. illustre ce résultat. Le calcul de la perte de masse totale est réalisé par rapport à la masse de précurseur initialement utilisée.

Toutefois, il faut se garder de conclure que la nature du solide cristallisé est indépendante des conditions de traitement puisque l'on a vu que les évolutions à 873, 1523 et 1873 K en dépendent. Une caractérisation précise, qualitative et quantitative des phases cristallisées a donc été effectuée par diffraction des rayons X.

perte de masse à 1523K
(% de la masse initiale
de précurseur)

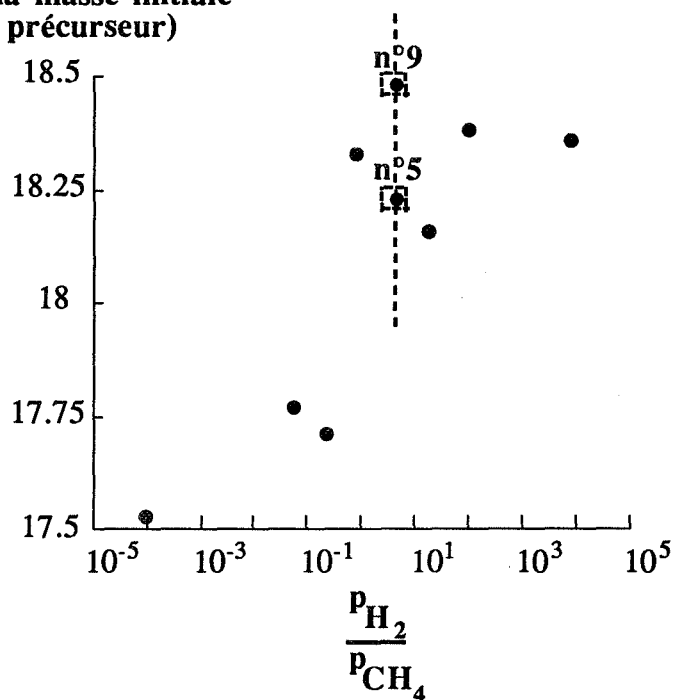


Figure IV.26. : pertes de masse à 1523K en fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé à 873K (préparation des échantillons 1 à 9).

perte de masse totale
(% de la masse initiale
de précurseur)

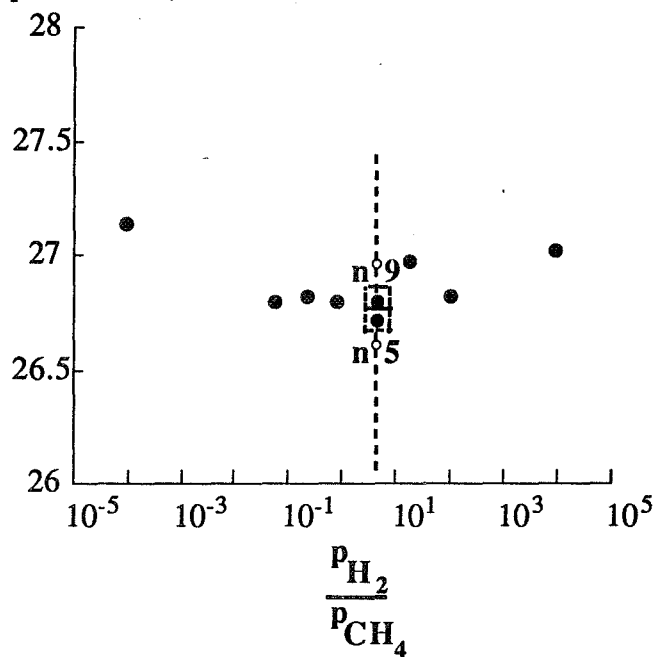
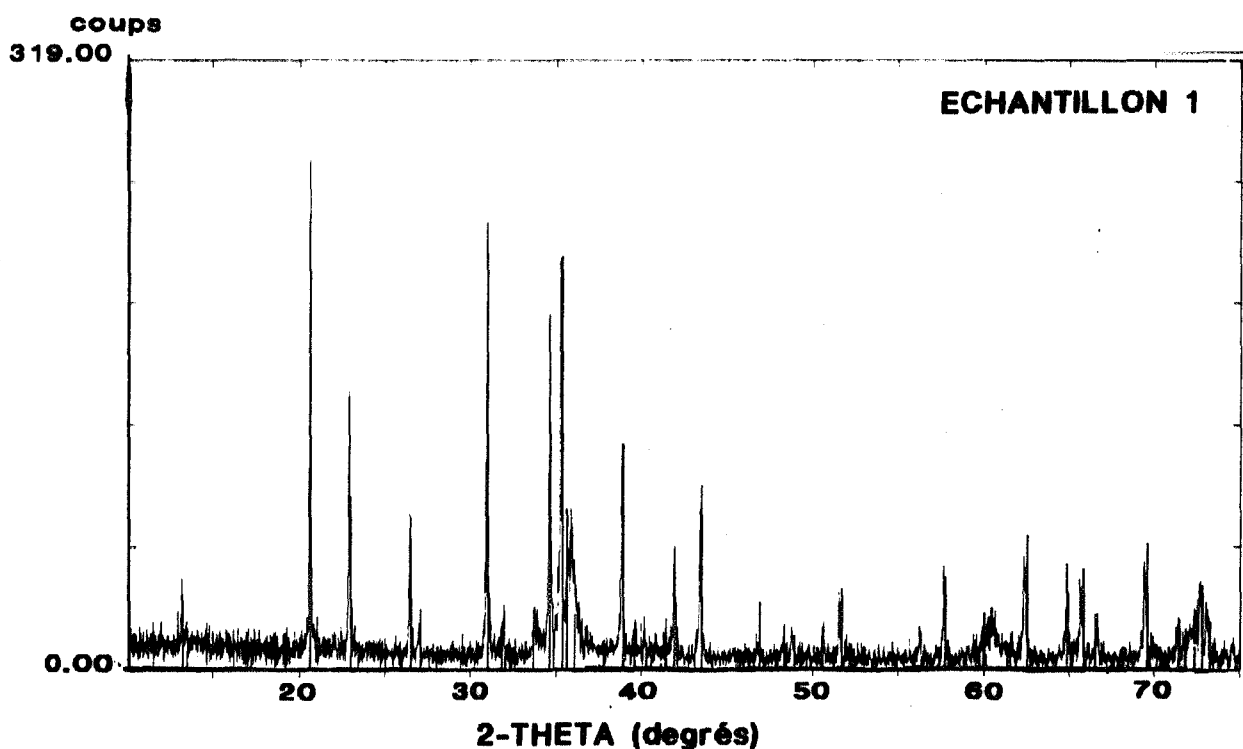


Figure IV.27. : pertes de masse totales subies par les échantillons 1 à 9 depuis le stade de précurseur jusqu'à 1873K en fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé.

III.3.2.2. Résultats d'analyse par diffraction des rayons X

L'analyse des échantillons 1 à 9 calcinés à 1873 K pendant soixante minutes, conduit aux diffractogrammes représentés respectivement sur les figures IV.28. à IV.36. (l'appareil utilisé est présenté dans le paragraphe IV.2.1.).



29-1129 I SiC Moissanite-3C, syn : β -SiC

33-1160 * Si₃N₄ Silicon Nitride HPSN (hot pressed silicon nitride) SN : β -Si₃N₄

41-0360 * Si₃N₄ Silicon Nitride : α -Si₃N₄

Figure IV.28. : diffractogramme de rayons X de l'échantillon 1 calciné pendant 60 minutes à 1873 K avec les fiches JCPDS relatives à β -SiC, β -Si₃N₄ et α -Si₃N₄ en superposition.

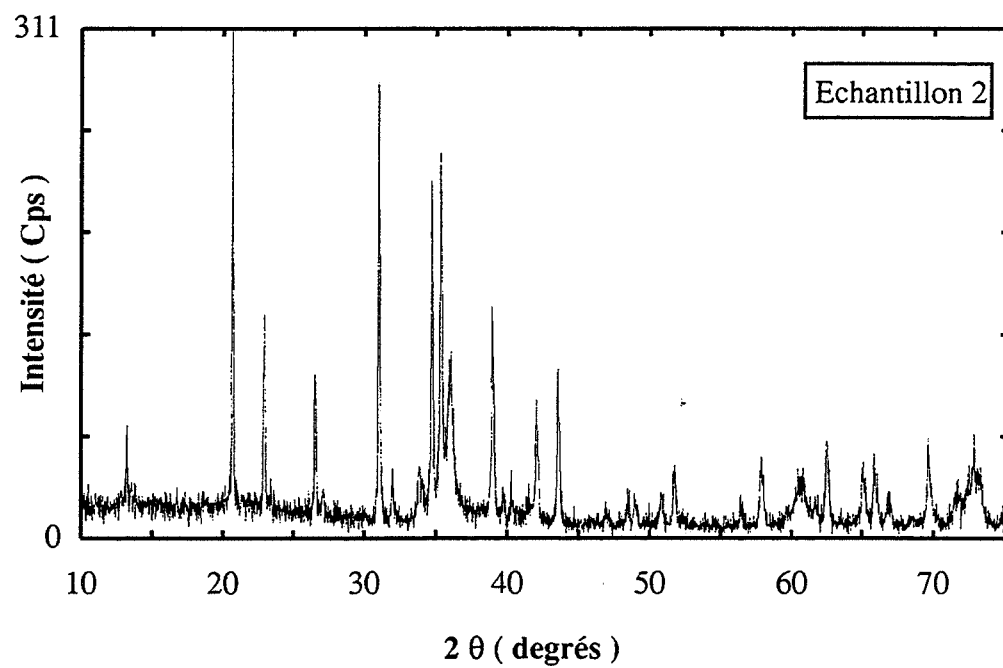


Figure IV.29.

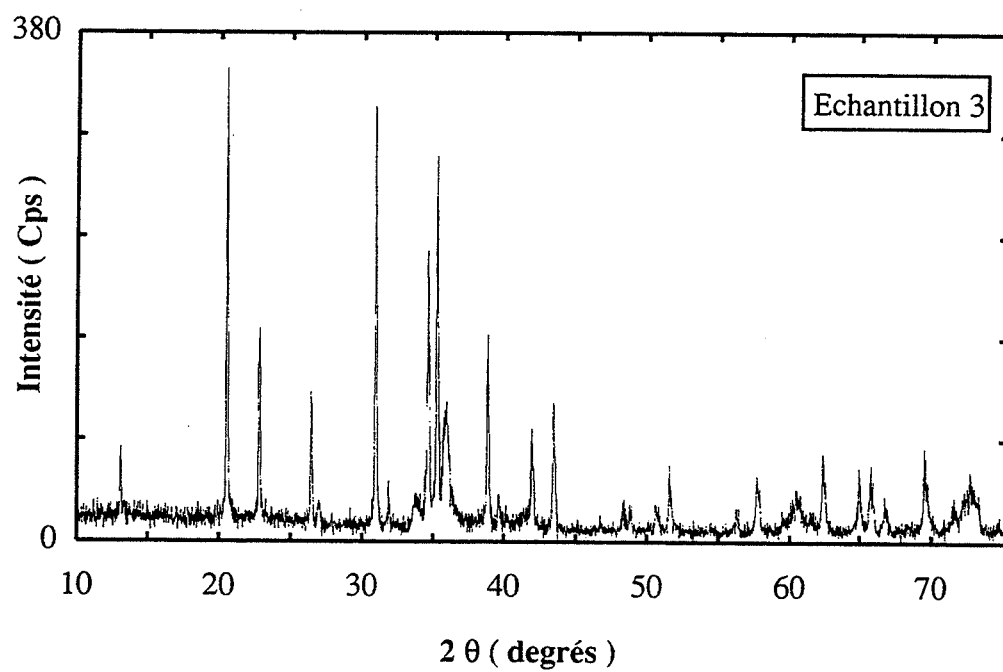


Figure IV.30.

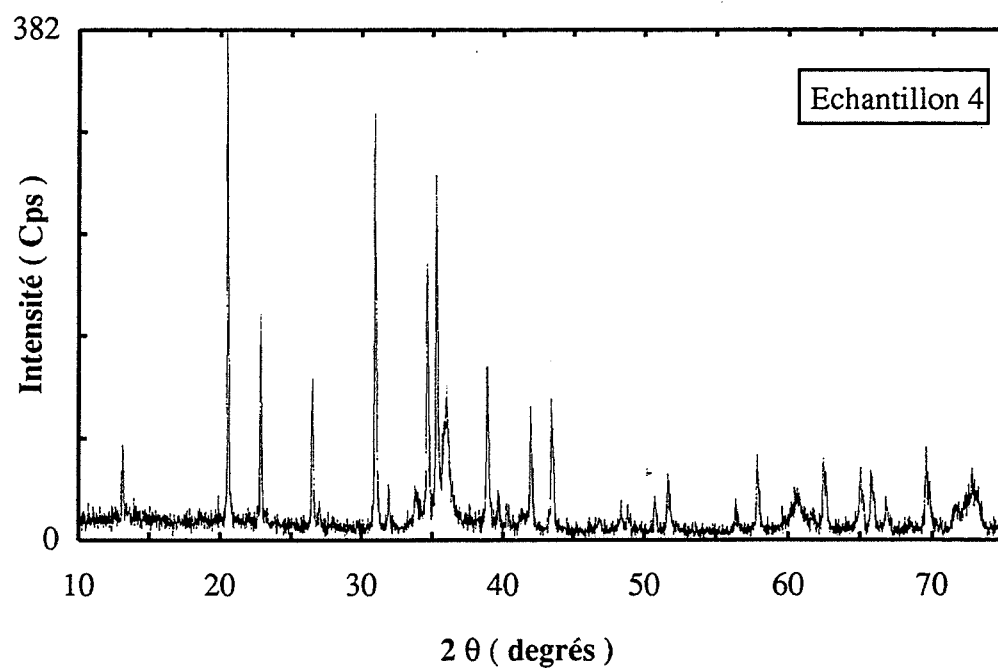


Figure IV.31.

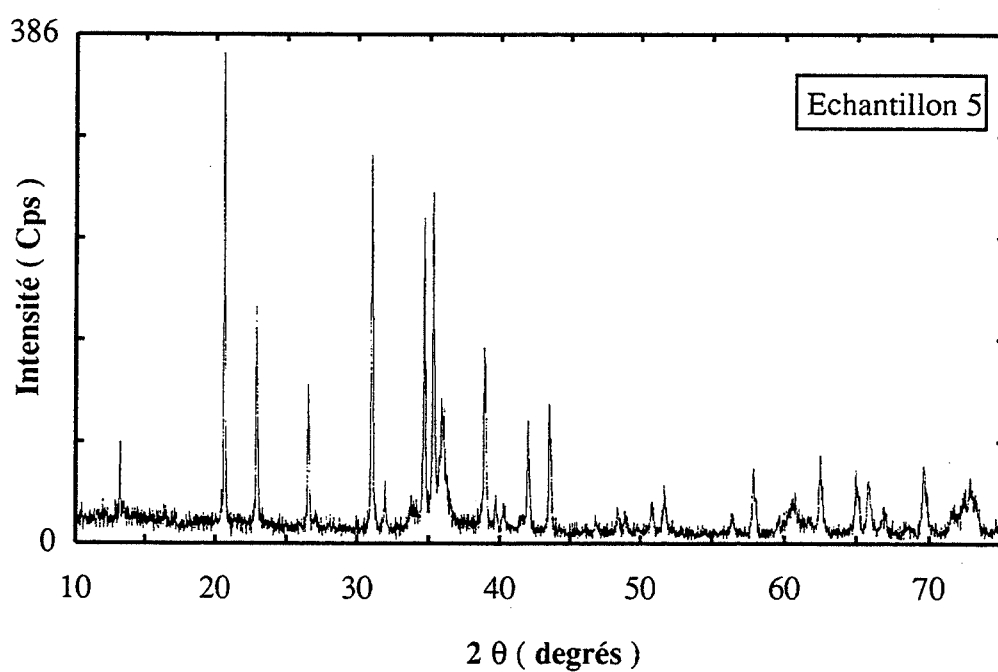


Figure IV.32.

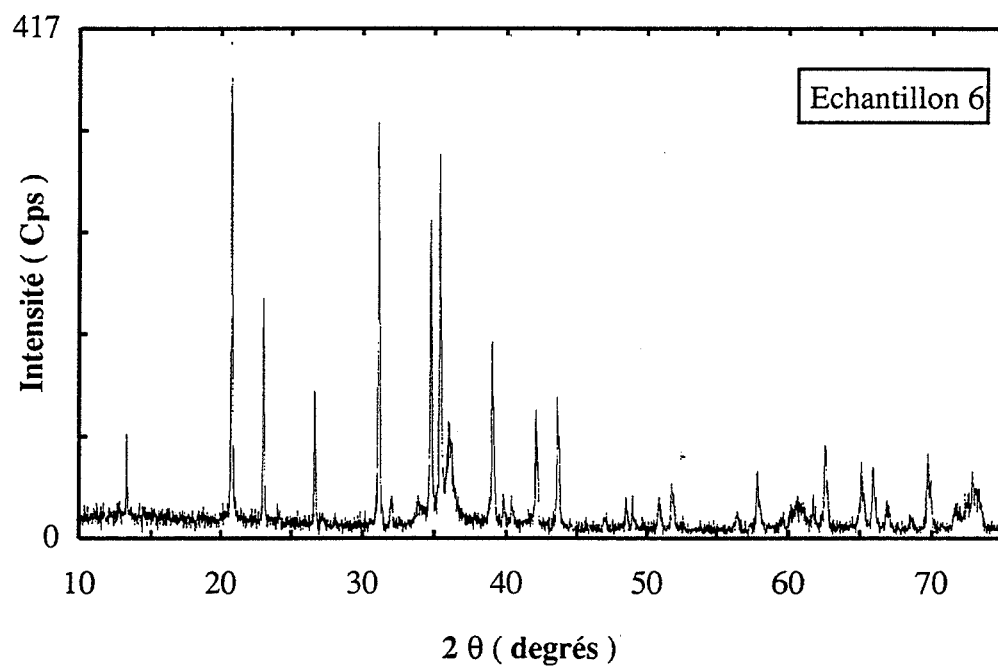


Figure IV.33.

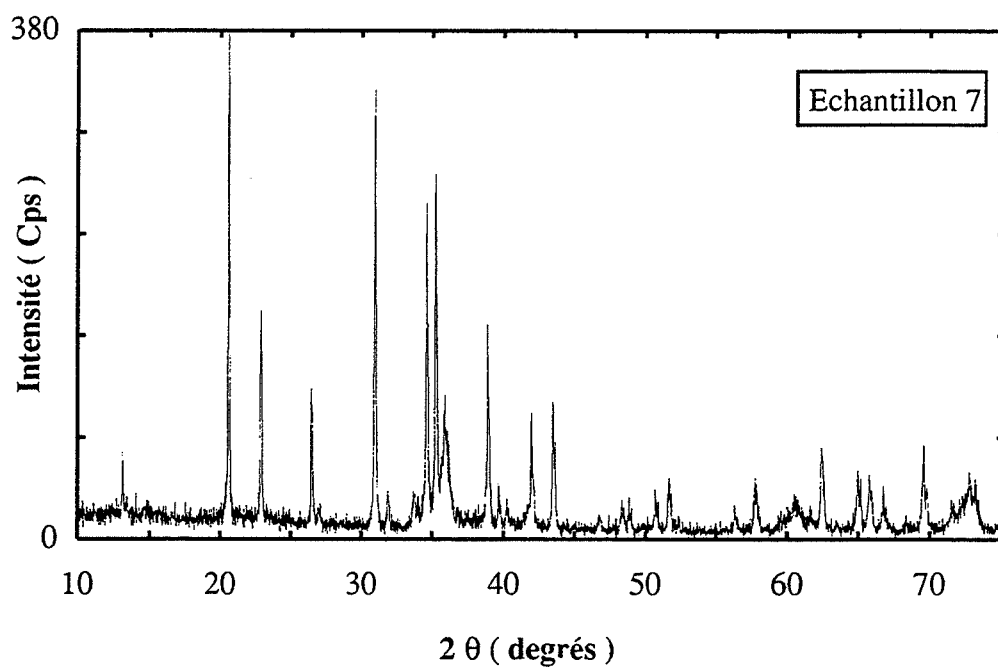


Figure IV.34.

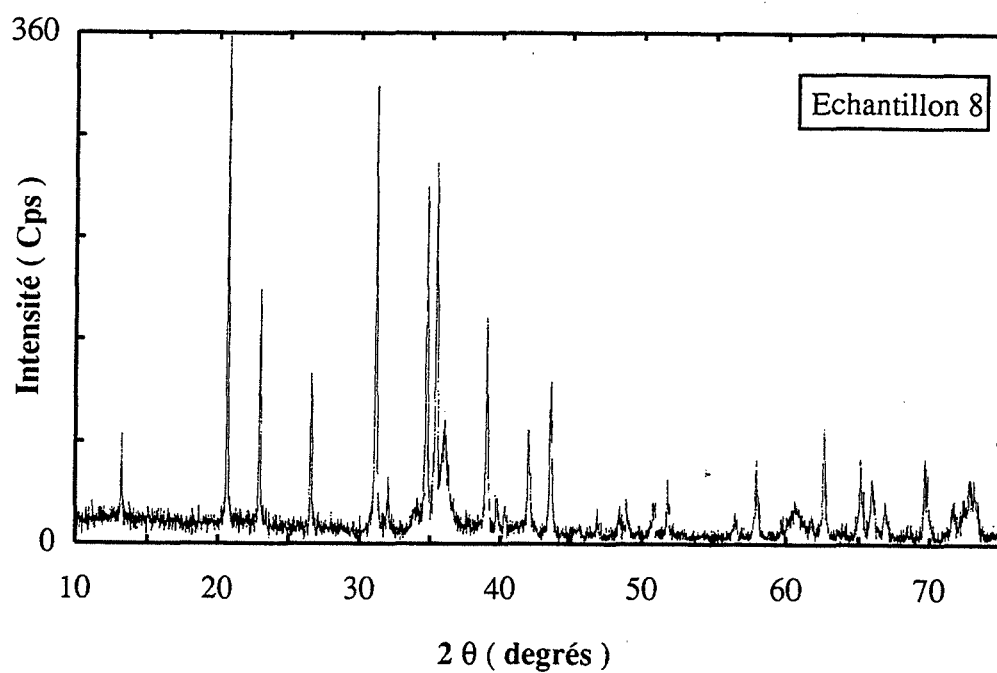


Figure IV.35.

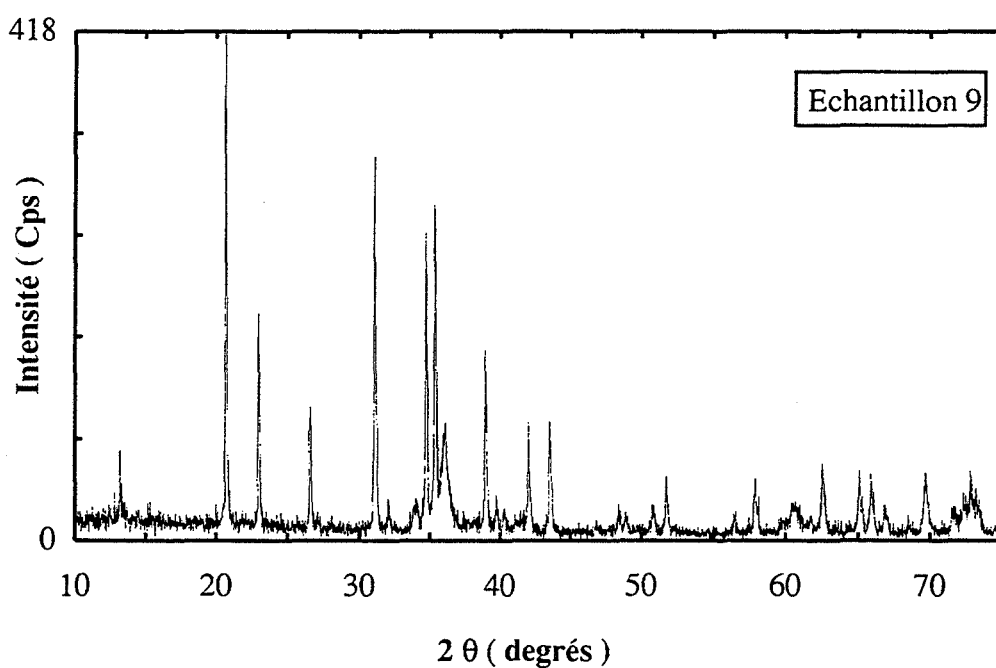


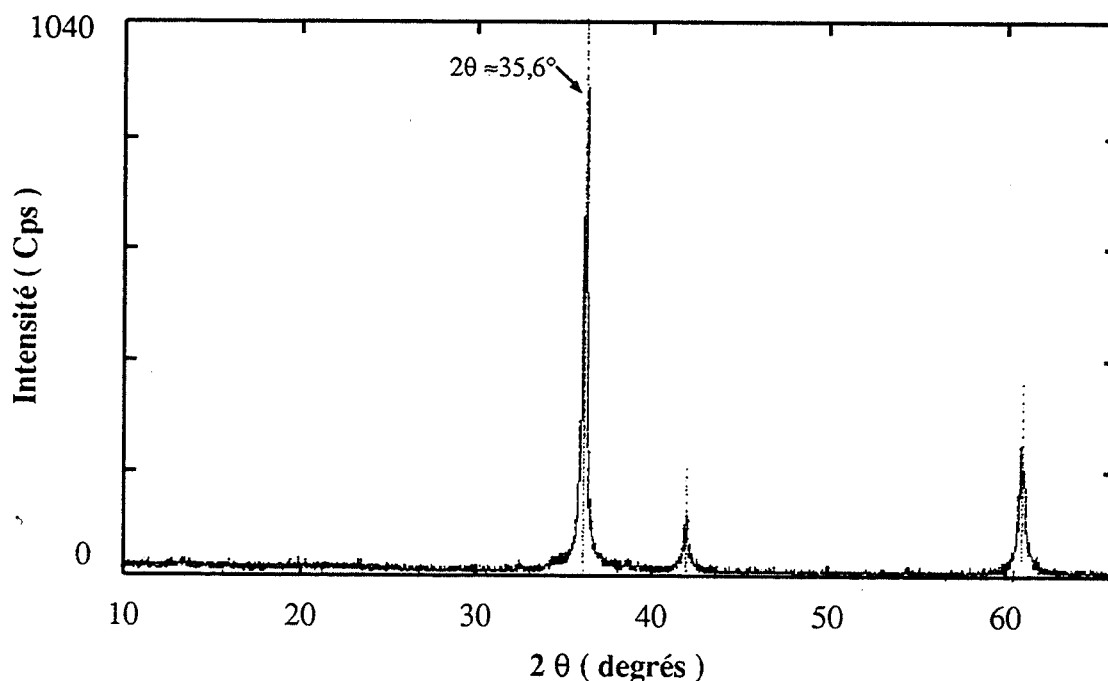
Figure IV.36.

Figure IV.29. —→ IV.36. : diffractogramme de rayons X des échantillons 2 à 9 calcinés pendant 60 minutes à 1873 K.

Ils possèdent tous les mêmes pics de diffraction attribués, par la recherche automatique de phases, à deux phases principales : nitrure de silicium (α) et carbure de silicium (β). Cette dernière phase est minoritaire et présente de plus, des pics très larges indiquant probablement une taille de cristallites très petite. Deux pics révèlent en outre la présence d'une phase nitrure de silicium (β) cristallisé. La superposition des fichiers J.C.P.D.S. correspondant à ces trois phases avec l'un de ces diffractogrammes est montrée en exemple sur la figure IV.28.. On remarque cependant que les raies relatives à SiC sont décalées par rapport au fichier J.C.P.D.S. d'environ $0,3^\circ$ (la cause en est certainement l'imperfection du réseau SiC).

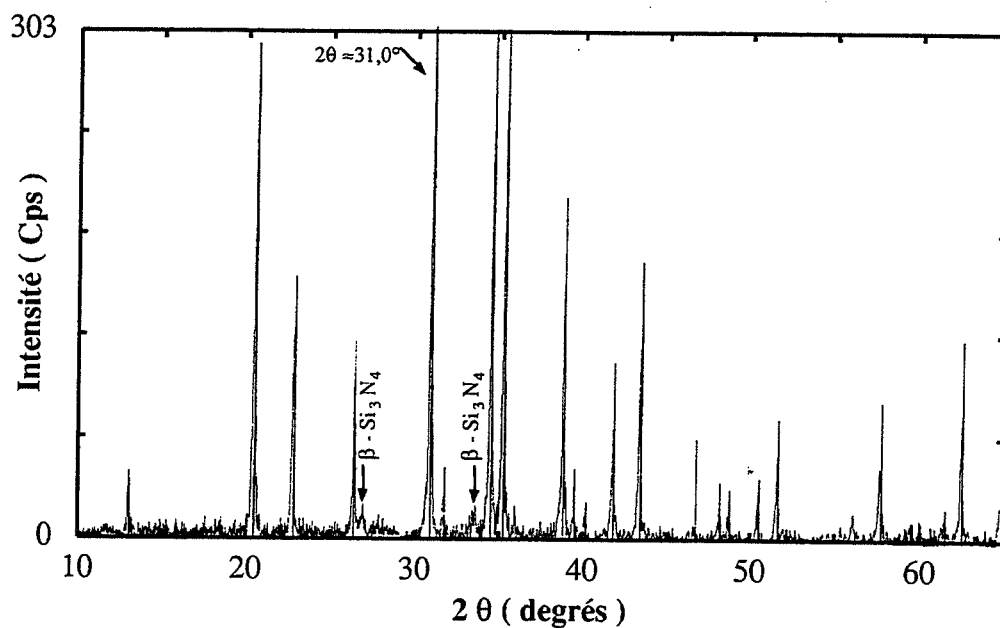
Une analyse quantitative de ces diffractogrammes est l'unique possibilité de comparer l'abondance relative des deux phases nitrure de silicium α et carbure de silicium β dans les différents échantillons.

Pour effectuer le dosage de l'une des phases dans le mélange constitué de la partie cristallisée des échantillons précédents où l'on néglige la présence de la phase nitrure de silicium β , nous avons dû réaliser dans un premier temps des mélanges étalons des deux phases. La difficulté réside dans le choix des étalons de nitrure de silicium et de carbure de silicium. Ils doivent présenter des diffractogrammes identiques aux fichiers J.C.P.D.S. (n° 41-0360 pour Si_3N_4 et 29-1129 pour SiC) se superposant aux neuf spectres. Deux poudres commercialisées par "METABAP" répondent convenablement à ces exigences : "SiC HCST B20" et " Si_3N_4 HCST LC 12-N". Leur diffractogramme comparé au fichier J.C.P.D.S. correspondant est représenté respectivement sur les figures IV.37. et IV.38..



29-1129 Moissanite ITC RG syn : β - SiC

Figure IV.37. : diffractogramme de rayons X de la poudre étalon SiC avec en superposition la fiche JCPDS de β -SiC.



41-0360 Silicon Nitride : α - Si_3N_4

Figure IV.38. : diffractogramme de rayons X de la poudre étalon Si_3N_4 avec en superposition la fiche JCPDS de α - Si_3N_4 .

Remarque : La poudre étalon de nitrure de silicium est constituée essentiellement de nitrure α . Néanmoins, les deux raies principales du nitrure β sont présentes (pics fléchés, sur la figure IV.38.).

Le premier stade du dosage consiste donc à préparer des mélanges de ces deux étalons, en proportions connues. Le tableau IV.8. résume les caractéristiques de chacun.

Mélange étalon	% molaire en $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$
R1	93,3-6,7
R2	83,9-16,1
R3	77,9-22,1
R4	70,1-29,9
R5	59,9-40,1
R6	53,8-46,2
R7	47,1-52,9
R8	28,4-71,6

Tableau IV.8. : composition (% molaire en SiC et Si_3N_4) des mélanges étalons utilisés pour l'analyse quantitative des diffractogrammes de rayons X.

Il faut ensuite choisir deux pics de diffraction intenses et voisins chacun représentatif d'une phase. Le choix est ici restreint puisque le carbure de silicium β ne possède qu'une raie très intense dans le domaine angulaire considéré, située à l'angle $2\theta = 35,6^\circ$. Le pic de diffraction choisi pour Si_3N_4 est celui situé à l'angle $2\theta = 31,0^\circ$. Ces deux pics sont indiqués respectivement sur les figures IV.37. et IV.38.

L'acquisition des diffractogrammes des huit mélanges s'effectue alors dans un domaine angulaire compris entre 25° et 40° . Le pas et la durée de comptage ne sont plus ceux communément choisis dans les spectres précédents ($0,02^\circ$, 1 s) mais sont égaux à $0,01^\circ$ et à 15 s par pas. La durée de l'analyse est beaucoup plus longue, mais permet une meilleure résolution des pics de diffraction. L'allure des spectres obtenus est représentée sur la figure IV.39.. On procède ensuite à l'intégration de chacun des pics caractéristiques. Du fait de la bonne résolution des spectres, il est inutile d'effectuer un lissage. L'intégration du pic caractéristique de la phase SiC ($2\theta = 35,6^\circ$) est plus délicate car il est inclus dans un massif de pics de diffraction de Si_3N_4 . Il est donc nécessaire d'effectuer une désomation des pics du massif. La fonction utilisée est, selon la nature des échantillons soit de type Cauchy ($h/(1 + bX^2)$), soit composée de deux termes, l'un de type Cauchy, l'autre de type Gauss ($h \exp(-bX^2)$). Un exemple est montré sur la figure IV.40..

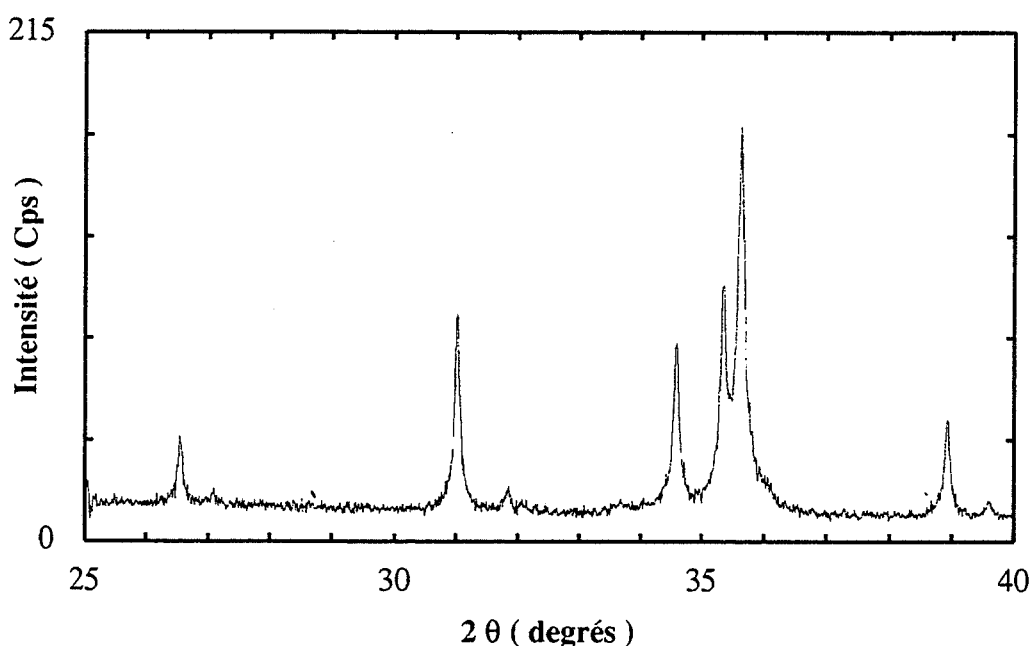


Figure IV.39. : diffractogramme de rayons X du mélange étalon "R3" ($25^\circ - 40^\circ$).

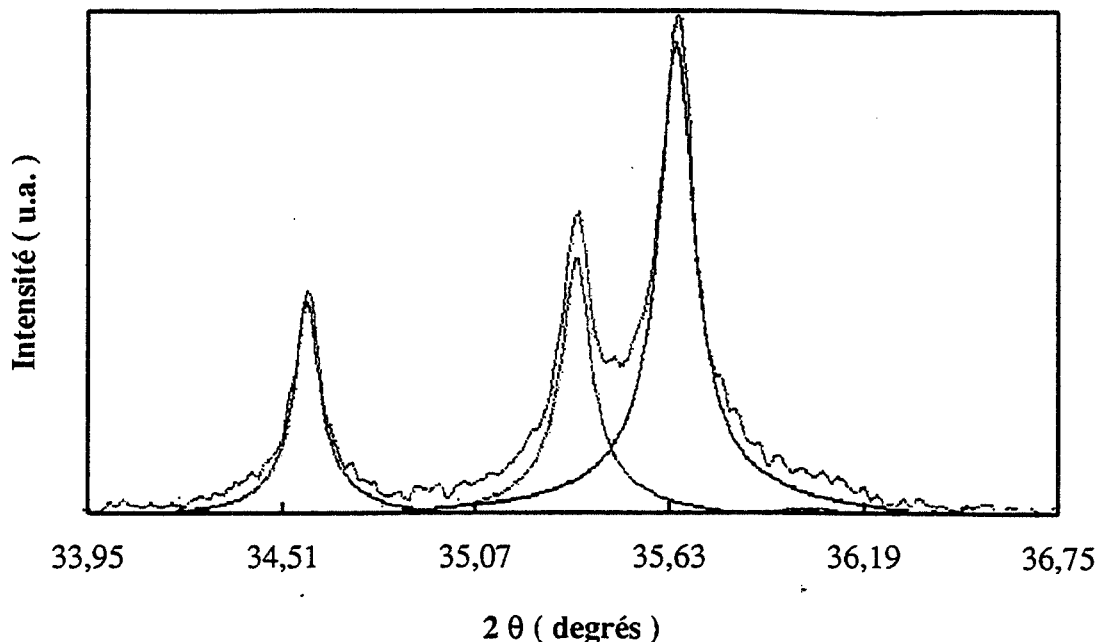


Figure IV.40. : *exemple de désomation de pics pour le calcul de l'aire du pic caractéristique de la phase SiC ($2\theta = 35,6^\circ$) sur le diffractogramme de "R3".*

Nous pouvons alors tracer la courbe d'étalonnage représentant le rapport des aires du pic Si_3N_4 et du pic SiC (noté R) en fonction du pourcentage molaire de la phase Si_3N_4 (noté p) dans le mélange étalon. Une représentation est donnée sur la figure IV.41a.. Par définition, ce rapport R est directement proportionnel au rapport $p/(100 - p)$ puisque l'aire d'un pic de diffraction est proportionnelle à la concentration de la phase cristallisée à laquelle il appartient. Ceci est bien vérifié, la courbe représentée sur la figure IV.41b. est effectivement une droite passant par l'origine. Il suffit alors de déterminer R pour chacun des neuf échantillons (1 à 9) analysés pour déduire directement, par lecture sur la droite d'étalonnage de la figure IV.41b., la valeur du pourcentage molaire de Si_3N_4 (et celui de SiC, son complémentaire) dans la fraction cristallisée.

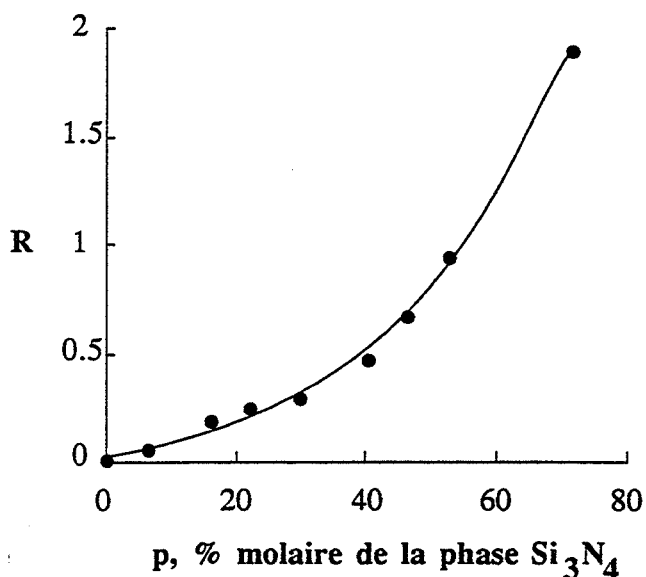


Figure IV.41a. : *courbe d'étalonnage RX : rapport d'intensités (R) en fonction du pourcentage molaire de la phase Si_3N_4 (p).*

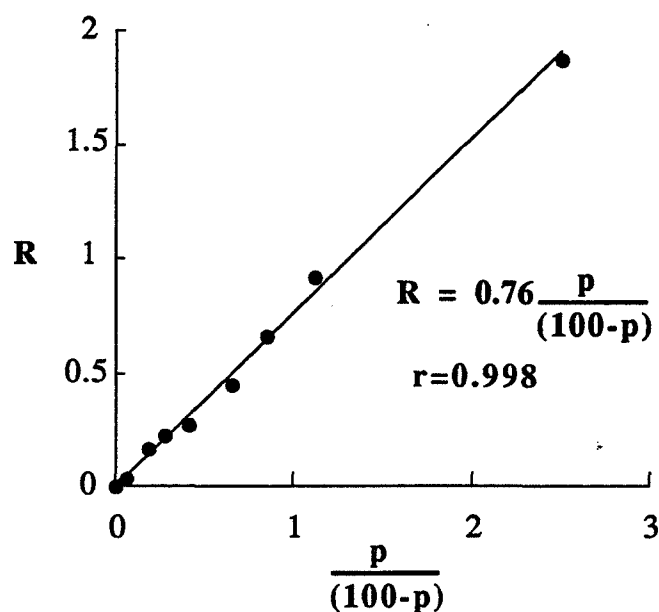


Figure IV.41b. : droite d'étalonnage RX : rapport R en fonction de $p/(100-p)$.

Le calcul de R s'effectue de la même façon que pour les mélanges étalons, à partir de diffractogrammes réduits obtenus par une acquisition longue de pas $0,01^\circ$ et de durée 15 s par pas entre les angles $2\theta = 25^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$. Le pic caractéristique de la phase SiC que l'on intègre se situe à l'angle $2\theta = 35,9^\circ$, pour ces échantillons. Les valeurs de R obtenues sont rassemblées dans le tableau IV.9. suivant, accompagnées des pourcentages molaires de Si_3N_4 correspondant.

Echantillon	Rapport pH_2/pCH_4 fixé au cours du traitement isotherme à 873 K	R	% en Si_3N_4 (molaire)	% en SiC (molaire)
1	0	0,700	48,0	52,0
2	0,06	0,746	49,6	50,4
3	0,24	0,827	52,2	47,8
4	0,76	0,882	53,8	46,2
5	5	0,900	54,3	45,7
6	18,33	1,020	57,4	42,6
7	105	0,983	56,5	43,5
8	(∞)	1,015	57,2	42,8
9	5	0,965	56,0	44,0

Tableau IV.9 : valeurs du rapport R et des pourcentages molaires en Si_3N_4 et SiC trouvés relatifs à la fraction cristallisée des échantillons 1 à 9.

La représentation de ces pourcentages en fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé (à 873 K) au cours de la préparation des échantillons analysés est donnée à la figure IV.42.. Les rapports p_{H_2}/p_{CH_4} relatifs aux échantillons 1 et 8 sont encore pris égaux à 10^{-4} et 10^4 respectivement. Il apparaît clairement qu'il existe une influence de la composition de l'atmosphère de calcination à 873 K sur le pourcentage molaire de la phase nitrure de silicium α dans la partie cristallisée du résidu après le traitement à 1873 K : celui-ci est d'autant plus élevé que le rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé est grand.

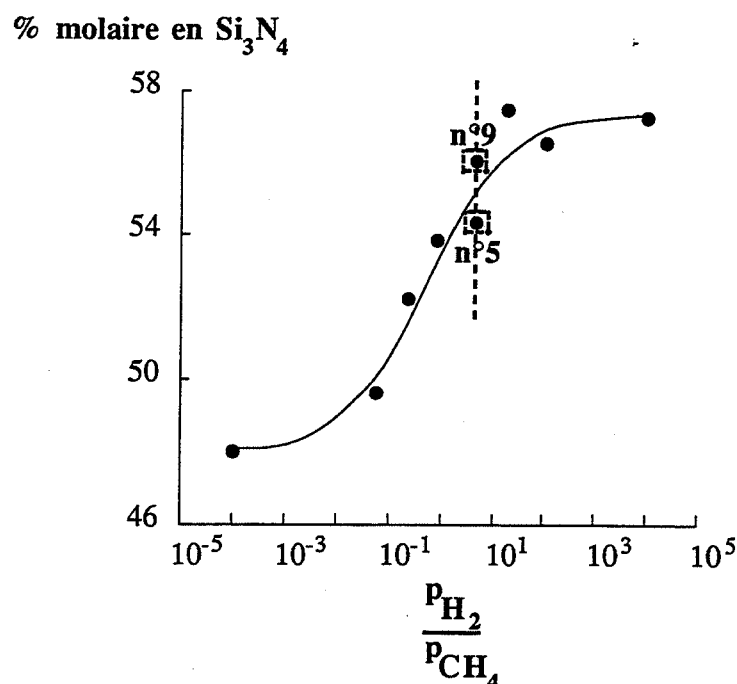


Figure IV.42. : pourcentages molaires en Si_3N_4 dans les échantillons 1 à 9 calcinés à 1873 K en fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé à 873 K.

Les résultats de cette analyse quantitative ne concernent que la fraction cristallisée des résidus de calcination à 1873 K des échantillons 1 à 9. L'analyse élémentaire apporte un complément d'informations car ses résultats portent sur la totalité de l'échantillon (fraction cristallisée + fraction amorphe). Les rapports atomiques C/Si et N/Si obtenus par ce type d'analyse, sur les échantillons 1 à 9 partiellement cristallisés, sont indiqués dans le tableau IV.10. suivant.

Echantillon	C/Si	N/Si
1	0,32	0,93
2	0,28	1,03
3	0,29	1,05
4	0,29	1,05
5	0,26	0,97
6	0,19	0,97
7	0,26	1,03
8	0,24	1,05
9	0,24	1,05

Tableau IV.10. : rapports atomiques C/Si et N/Si obtenus par analyse élémentaire des échantillons 1 à 9 partiellement cristallisés.

Remarque : La teneur en oxygène de ces résidus est du même ordre de grandeur que celle du précurseur : de l'ordre de 1,5 % (pourcentage massique calculé par rapport à une masse de précurseur).

La figure IV.43. représente les variations de ces rapports C/Si et N/Si en fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé lors de la préparation des échantillons, en isotherme à 873 K. Malgré la dispersion des points, il semblerait que le rapport C/Si dans les résidus soit globalement plus élevé lorsqu'ils ont été calcinés à 873 K sous un rapport p_{H_2}/p_{CH_4} faible. La conclusion inverse s'applique au rapport N/Si.

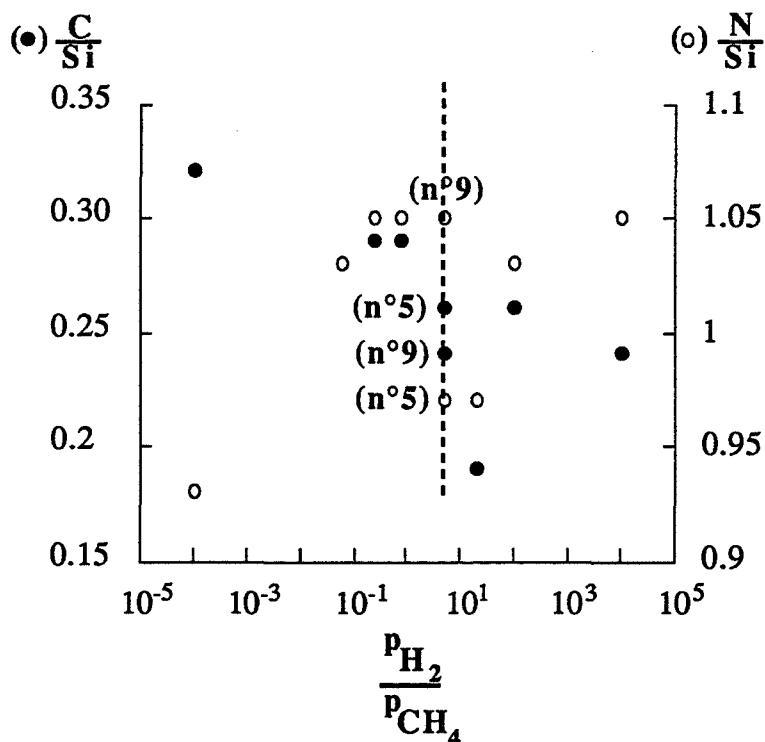


Figure IV.43. : valeurs des rapports C/Si (●) et N/Si (○) obtenus par analyse élémentaire des échantillons 1 à 9 calcinés à 1873 K en fonction du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} fixé à 873 K.

Les résultats d'analyse élémentaire comparés aux résultats de l'analyse quantitative réalisée à partir des diffractogrammes de rayons X des neuf échantillons ne nous permettent pas cependant de tirer des conclusions concernant la composition de la fraction amorphe des échantillons en cours de cristallisation, puisque nous ne connaissons pas le pourcentage total des phases cristallisées dans chacun d'eux.

IV.3.3. Interprétation des résultats

Les résultats relatifs à ces dernières expériences se résument ainsi : l'augmentation du rapport PH_2/PCH_4 dans l'atmosphère de calcination du solide, à 873 K, a pour effets :

- (i) d'augmenter la perte de masse totale mesurée jusqu'à 1523 K, liée au phénomène de "minéralisation" ;
- (ii) de diminuer la perte de masse observée entre 1523 K et 1873 K, liée à la cristallisation ;
- (iii) de conduire, à la suite d'un chauffage sous azote jusqu'à 1873 K, d'une durée de soixante minutes, à un résidu partiellement cristallisé en nitrure de silicium α et en carbure de silicium β dont la quantité de nitrure croît au détriment de celle de carbure. En d'autres termes, le rapport atomique N/Si dans la fraction cristallisée du résidu augmente tandis que le rapport atomique C/Si diminue.

Par ailleurs, nous savons, par les prédictions du modèle thermodynamique de "minéralisation" proposé dans le paragraphe III.2., que l'augmentation du rapport PH_2/PCH_4 au cours d'une calcination en isotherme à une température voisine de 873 K entraîne d'une part l'augmentation de la perte de masse liée à la "minéralisation", et d'autre part, des concentrations variables en éléments de structure constituant le solide à cette température.

Nous constatons donc que le premier résultat énoncé ci-dessus (cf. (i)) est en parfait accord avec ce modèle thermodynamique.

En ce qui concerne la cristallisation, la perte de masse variable observée pour des solides minéralisés dans des conditions de pressions partielles d'hydrogène et de méthane variable (cf. (ii)) ne peut s'expliquer que par leur composition variable.

Les proportions en phases cristallisées nitrure et carbure de silicium dépendent des rapports PH_2/PCH_4 fixés antérieurement (cf. (iii)) : ceci peut provenir d'un effet de la composition variable du solide avant cristallisation et (ou) d'un avancement différent de cristallisation. Il ne nous est pas possible de connaître l'importance relative de ces deux causes. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour interpréter ce résultat de manière plus approfondie et notamment la détermination de la courbe cinétique de cristallisation propre à chaque échantillon. Pour être très rigoureux, il faudrait préparer de nouveaux échantillons amorphes correspondant à des rapports PH_2/PCH_4 identiques aux précédents et les calciner ensuite à 1873 K pendant une durée suffisamment longue pour que la cristallisation soit terminée. Le dosage de la phase Si_3N_4 dans ces résidus nous permettrait de calculer le degré d'avancement de la cristallisation (λ) pour chacun des échantillons calcinés pendant soixante

minutes seulement à 1873 K, de la manière suivante :

$$\lambda = \frac{\% \text{ Si}_3\text{N}_4 \text{ dans échantillon calciné 60 minutes à 1873 K}}{\% \text{ Si}_3\text{N}_4 \text{ dans échantillon totalement cristallisé}}$$

Ceci est vrai dans la mesure où le traitement à 1873 K sous atmosphère d'azote n'entraîne pas la décomposition du nitrure de silicium, comme c'est le cas sous hélium.

Nous saurions ainsi, si les résidus complètement cristallisés ne contiennent pas le même taux $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ comme nous l'avons observé au cours de la cristallisation ou si les différences observées résultent uniquement d'un degré d'avancement de cristallisation plus ou moins élevé. Ces expériences supplémentaires n'ont malheureusement pas pu être réalisées. Toutefois, nous avons effectué un calcul à partir des diffractogrammes des neuf échantillons partiellement cristallisés, obtenus dans le domaine angulaire 2θ compris entre 25 et 40° . Il consiste à calculer pour chacun, la somme des intensités absolues de tous les pics de diffraction (exprimée en nombre de coups). Comme celle-ci concerne uniquement la fraction cristallisée, la comparaison des valeurs obtenues permet d'évaluer la fraction amorphe restante et par là même le degré d'avancement de la cristallisation. Le calcul conduit à la courbe représentée sur la figure IV.44.. Excepté le point relatif à l'échantillon 1, tous les points se placent sur une courbe croissante en fonction du rapport $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$. Ce résultat démontre que les résidus préparés avec un rapport $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ élevé, contiennent après traitement à 1873 K, une fraction cristallisée plus importante que ceux préparés avec un rapport faible.

Ce nouveau résultat indique donc que l'accroissement du rapport $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ a pour effet de favoriser la cristallisation.

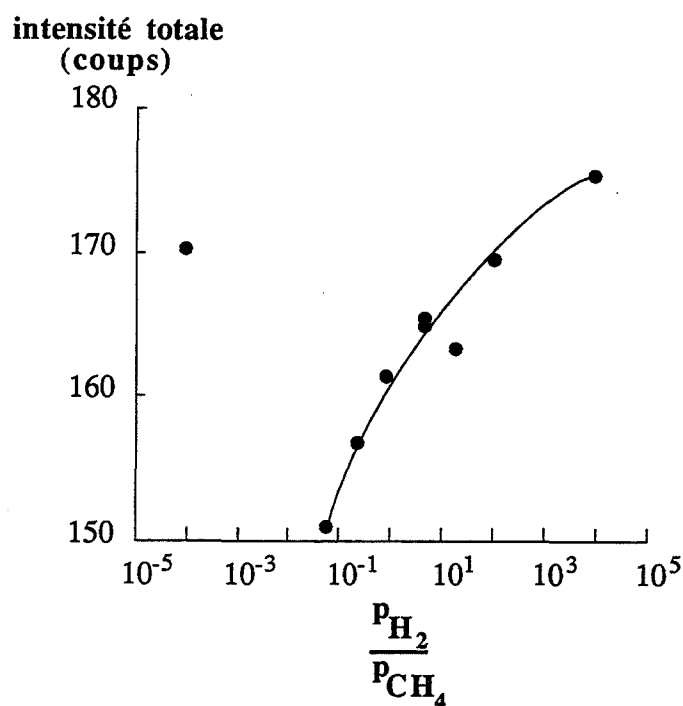


Figure IV.44. : intensité totale absolue des diffractogrammes de rayons X relatifs aux échantillons 1 à 9 calcinés à 1873 K en fonction du rapport $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ fixé à 873 K.

IV.4. Conclusion

L'objectif de cette étude n'a pas été la recherche d'un mécanisme de cristallisation, comme nous l'avons fait pour la "minéralisation".

Nous sommes parvenus, en revanche, à mettre en évidence une incidence notoire des conditions de traitement thermique dans lesquelles la "minéralisation" est effectuée, sur le phénomène de cristallisation à 1873 K. La diminution du rapport p_{H_2}/p_{CH_4} dans l'atmosphère de calcination à 873 K entraîne un retard à la cristallisation et (ou) une proportion plus faible de nitrure de silicium α cristallisé dans le résidu (et par là même une part plus importante de carbure de silicium β cristallisé).

Comme le fait de modifier le rapport p_{H_2}/p_{CH_4} revient à faire varier la composition en éléments de structure du solide soumis à la cristallisation, il est prouvé ainsi que cette composition a un effet direct sur la vitesse de cristallisation et sur la proportion des différentes phases obtenues. Parmi les éléments de structure que nous avons définis pour l'étude de la "minéralisation", se trouve une espèce équivalente à une double liaison carbone-carbone notée ($CHCH_3$, $CHCH_3$). Celle-ci a été introduite pour justifier des différences de couleur observées dans des résidus de calcination, à 823 K sous atmosphère d'hydrogène et de méthane (cf. § III.1.4.). Si l'on se réfère à différentes études réalisées sur le même type de précurseurs [4], [16], [30], [35], déjà présentées dans le premier chapitre (cf. I.2.3.), il est toujours mentionné l'existence de carbone "libre" ou en "excès". Celui-ci est supposé avoir une structure polyaromatique turbostratique formant des briques élémentaires dont le pourtour est saturé par des groupements CH aromatiques, autour des microcristaux de carbure de silicium. Celles-ci freinent la cristallisation de la phase carbure de silicium.

Dans notre modèle de "minéralisation", l'élément de structure ($CHCH_3$, $CHCH_3$) est la seule source de carbone "libre" ou "en excès". Or, il s'avère que sa concentration dans le solide amorphe minéralisé augmente lorsque le rapport p_{H_2}/p_{CH_4} diminue, conformément aux prédictions du modèle. Il est donc possible de corréler les variations de concentration en cette espèce aux différences observées sur la cristallisation, pour les différents rapports p_{H_2}/p_{CH_4} . Ainsi, pour une concentration croissante en ($CHCH_3$, $CHCH_3$) dans le solide amorphe, on observe un retard à la cristallisation.

Ceci va bien dans le sens des observations d'autres auteurs (précédemment rappelées) concernant le rôle du carbone "libre". De plus, on entrevoit ainsi une solution permettant d'atteindre notre objectif initial, qui consiste à jouer sur la composition de l'atmosphère de pyrolyse pour retarder la cristallisation.

Conclusion

L'étude approfondie de la transformation du précurseur polysilazane en "carbonitride de silicium" amorphe a permis d'acquérir une meilleure connaissance du précurseur et de la "transition organique-minéral".

Du point de vue expérimental, la très grande réactivité du précurseur vis-à-vis des traces d'oxygène et de vapeur d'eau dans l'atmosphère de calcination nous a imposé de définir des protocoles opératoires très sévères.

Pour bien comprendre la transformation du précurseur organique en solide minéral, nous avons procédé à une modélisation thermodynamique d'abord, puis cinétique. Nous avons choisi de décrire le précurseur organique comme le sont habituellement les solides minéraux, c'est-à-dire au moyen d'éléments de structure qui sont des espèces chimiques définies dans des sites précis du solide. En prenant comme éléments de structure du polymère les espèces hydrocarbonées dans les sites "méthyle", il a été possible d'en donner un formalisme original qui a permis de représenter les réactions se produisant lors de sa décomposition. De par sa simplicité et son caractère général, ce type d'écriture pourrait être aisément étendu à d'autres précurseurs organiques de céramiques.

Des expériences préliminaires de pyrolyse de 773 K à 1873 K, effectuées par thermogravimétrie couplée à une analyse des gaz émanants, et en programmation de température, nous ont amenés à scinder notre étude en deux parties distinctes suivant deux domaines de température.

A température modérée (773 K - 1073 K) se produit la décomposition proprement dite du polymère appelée "minéralisation" au cours de laquelle sont dégagés du méthane et de l'hydrogène.

A très haute température (1473 K - 1873 K), le solide amorphe issu de l'étape précédente, c'est-à-dire le "carbonitride de silicium" cristallise en carbure de silicium (β -SiC) et nitrure de silicium (α -Si₃N₄).

L'étude approfondie de la "minéralisation", réalisée à 823 K principalement, a révélé que le précurseur organique se comporte comme un composé non-stoechiométrique dans lequel les éléments de structure en sites "méthyle" voient leur concentration varier avec le temps. De plus, divers états d'équilibres d'une même phase de stoechiométries différentes sont atteints à la température choisie, qui ne dépendent que des pressions partielles en hydrogène (p_{H_2}) et en méthane (p_{CH_4}) fixées dans l'atmosphère de calcination. Par une modélisation thermodynamique appropriée, il a été possible de déterminer d'une part les éléments de structure prépondérants les plus probables dans la phase non-stoechiométrique, et d'autre part la variation de leur concentration en fonction des pressions partielles en hydrogène et en méthane. Il s'avère

que ceux prépondérants dans le solide à l'issue d'une calcination de trois heures à 823 K sont les éléments de structure $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$ et V_{CH_3} qui correspondent respectivement aux groupements $\equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si} \equiv$ et aux radicaux $\equiv \text{Si}^\bullet$. Quant le rapport $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ augmente, la concentration en éléments de structure $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$ diminue et celle en V_{CH_3} augmente. En outre, le modèle thermodynamique fournit les variations des concentrations des huit autres éléments de structure en fonction des variables p_{H_2} et p_{CH_4} .

Après avoir défini la nature chimique de la transformation, nous avons exploité les courbes cinétiques dans le but de déterminer un mécanisme réactionnel. La modélisation cinétique a reposé non seulement sur le choix d'un certain nombre d'étapes élémentaires, cohérentes avec les réactions proposées lors de la modélisation thermodynamique, mais aussi sur des hypothèses liées au caractère particulier du précurseur. En effet, la zone réactionnelle a été supposée tridimensionnelle englobant la totalité du volume du solide, du fait de la présence d'une très forte microporosité dans les grains de solide. L'utilisation de l'équation fondamentale de la cinétique, c'est-à-dire du bilan de matière en méthane, conduit par résolution numérique, en prenant en compte les phénomènes de diffusion et de réaction, dans l'approximation d'une seule étape limitante :

- au profil de concentration en méthane dans le grain,
- à la vitesse de production du méthane.

La comparaison à l'expérience montre que le modèle rend compte des variations de cette vitesse expérimentale avec le temps.

La stoechiométrie continue d'évoluer quand la température augmente, jusqu'à la cristallisation, et ceci s'accompagne d'une forte évolution texturale. En effet, lors de l'évolution des concentrations avec la température, la microporosité disparaît progressivement.

Des solides définis par des états d'équilibre déterminés à 823 K ont été portés à température plus élevée. Ces expériences ont montré que l'état d'équilibre choisi a une incidence notable sur le comportement du solide lors de sa cristallisation en carbure et nitrure de silicium. En particulier, si les pressions partielles d'hydrogène et de méthane sont telles que le solide "minéralisé" est pauvre en carbone, la cristallisation apparaît plus tôt et la quantité en nitrure de silicium est plus importante, et inversement. Cet effet de "mémoire" est donc attribuable à la non-stoechiométrie de la phase solide. Ceci est intéressant dans l'objectif de produire des fibres céramiques stables thermiquement jusqu'à une température la plus élevée possible puisqu'il est connu que la cristallisation de ces composés entraîne la perte totale de leurs propriétés mécaniques.

Le résultat le plus important établi par cette étude est que nous sommes capables de décrire, de manière précise, au moyen d'un modèle thermodynamique et d'un mécanisme réactionnel les transformations qui s'opèrent dans le précurseur au cours de sa décomposition.

Or, cette étape que nous appelons également "minéralisation" amène le solide d'un état organique à un état proche d'un état minéral amorphe. Nous pouvons en effet considérer que le solide est minéral lorsqu'il ne contient plus d'atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone, c'est-à-dire lorsqu'il a subi un traitement thermique jusqu'à la température de 1773 K. Certes, la "minéralisation", comme nous l'avons étudiée, conduit à un solide contenant encore une importante quantité d'atomes d'hydrogène, néanmoins, à une température plus élevée, ce solide évolue, car il se densifie, mais conserve sa non-stoechiométrie jusqu'à 1773 K, engendrée par cette étape.

Ainsi, par une description du solide par des éléments de structure, définis dans l'état organique initial, nous avons traduit la transformation du solide "de l'organique au minéral" en considérant une phase unique dans celui-ci, tridimensionnelle, constituée par son volume total très poreux. Il apparaît donc qu'il est possible d'interpréter une telle modification d'un solide sans considérer de changement de phase (conséquence de la valeur expérimentale de la variance), par une évolution continue avec la température d'un état organique vers un état minéral.

Nous établissons ainsi un lien entre deux domaines, celui de la chimie organique et celui de la chimie minérale qui ne transparaissait pas jusqu'ici par suite de l'emploi de formalismes propres à chacun. Par le choix d'un mode original de description du solide initial (organique) utilisant le formalisme des éléments de structure qui s'applique couramment au solide final (minéral), nous avons pu expliciter les réactions qui rendent compte des faits expérimentaux à savoir le rôle des pressions partielles sur les dégagements de méthane et d'hydrogène et une sorte de "réticulation" nécessaire pour valider la formation des futures unités de carbure de silicium. Cette "réticulation" contribue certainement pour beaucoup à la densification du matériau observée, à la suite de l'étape de "minéralisation", et ceci jusqu'au début de la cristallisation.

Références bibliographiques

- [1] S. Yajima
Handbook of Composites, Vol. 1, (1985)
- [2] G. Perez, O. Caix
Dev. Sci. Technol. Compos. Mater. Eur. Conf. Compos. Mater., (4th 1990)
- [3] K. Okamura
Composites, Vol. 18, 2, (1987)
- [4] E. Bouillon, R. Pailier, R. Naslain, E. Bacqué, J.P. Pillot, M. Birot, J. Dunoguès, P.V. Huong
Chem. Mater, 3, (1991)
- [5] F. Sirieix, P. Goursat
Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., 26, (1990)
- [6] G. Pouskoupleli
Ceramic International, 15, (1989)
- [7] H.N. Han, D.A. Lindquist, J.S. Haggerty and D. Seyferth
Chem. Mater, 4, (1992)
- [8] J.P. Pillot, E. Bacqué, M. Birot, J. Dunoguès, P. Lapouyade, E. Bouillon, R. Pailier
AMAC, (29/03/90)
- [9] J.P. Pillot, C. Richard, J. Dunoguès, M. Birot, R. Pailier, D. Mocaer, R. Naslain, P. Olry et E. Chassagneux
L'industrie Céramique, n° 867, (1992)
- [10] Y. Hasegawa
J. Mat. Sci., 24, (1989)
- [11] W.R. Schmidt, V. Sukumar, W.J. Hurley, Jr. R. Garcia, R.H. Doremus, L.V. Interrante and G.M. Renlund
J. Am. Ceram. Soc., 73, (8), (1990)
- [12] A. Lavedrine
Thèse, Limoges, 1991
- [13] M. Peuckert, T. Vaahs and M. Brück
Advanced Materials, 2, n° 9, (1990)

- [14] Y. Hasegawa
Comp. Sc. and Techn., 37, (1990)
- [15] O. Delverdier, M. Monthieux, A. Oberlin, A. Lavedrine, D. Bahloul, and P. Goursat
High Temp. Chem. Processes, 1, (1992)
- [16] J. Lipowitz
Ceram. Bull., Vol. 70, n° 12, (1991)
- [17] R.L.K. Matsumoto
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 180, (1990)
- [18] S. Wild, P. Grieveson et K.H. Jack
Special Ceramics, 5, (P. Popper ed.), p 385, (1972)
- [19] I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack
Special Ceramics, 6, (P. Popper ed.), p. 207, (1974)
- [20] P.L. Smith, J. White
Trans. J. Br. Ceram. Soc., 82, (1983)
- [21] S.J.P. Durham, K. Shanker and R.A.L. Drew
J. Am. Ceram. Soc., 74, 1, (1991)
- [22] H. Wada, M.J. Wang and T.Y. Tien
J. Am. Ceram. Soc., 71, 10, (1988)
- [23] A.H. Heuer, V.L.K. Lou
J. Am. Ceram. Soc., 73, 10, (1990)
- [24] *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*
O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, (1991)
- [25] K.L. Luthra
J. Am. Ceram. Soc., 69, [10], (1986)
- [26] S.M. Johnson, R.D. Brittain, R.H. Lamoreaux, D.J. Rowcliffe
J. Am. Ceram. Soc., 71, (3), (1988)
- [27] R. Chaim, A.H. Heuer, R.T. Chen
J. Am. Ceram. Soc., 71, (11), (1988)
- [28] A.A. Morrone, W.M. Toreki, and C.D. Batich
Mater. Letters, Vol. 11, (1, 2), (1991)

- [29] C.K. Saha, H.A. Freeman
J. Mat. Sc., 27, (1992)
- [30] J. Lipowitz, H.A. Freeman, R.T. Chen, E.R. Prack
Adv. Ceram. Mater., 2, [2], (1987)
- [31] Dixmier
Communication privée
- [32] C. Gerardin
Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, (1991)
- [33] S.J. Ting, C.J. Chu, J.D. Mackenzie
J. Mater. Sc., Vol. 7, (1), (1992)
- [34] G.D. Sorarù, F. Babonneau, J.D. Mackenzie
J. Mater. Sc., 25, (1990)
- [35] O. Delverdier
Thèse de Doctorat, Pau, 1992
- [36] E. Bouillon et coll.
J. Mater. Sc., 26, (1991)
- [37] C. Wagner
J. Applied Phys., Vol. 29, (9), (1958)
- [38] S.C. Singhal
Ceram. Int., Vol. 2, (3), (1976)
- [39] J. Schlichting
Mater. Sc. Monogr., Vol. 6, (1980)
- [40] W.L. Vaughn, H.G. Maahs
J. Am. Ceram. Soc., 73, (6), (1990)
- [41] T.J. Clark, E.R. Prack, M.I. Haider, L.C. Sawyer
Ceram. Eng. Sci. Proc., 8, [7-8], (1987)
- [42] P. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye
J. Mater. Sc., 27, (1992)
- [43] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat
Ceram. Inter., 18, (1992)

- [44] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller
J. Am. Chem. Soc., 62, p. 1723, (1940)
- [45] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller
J. Am. Chem. Soc., 60, p. 309, (1938)
- [46] J. Crank
Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, (1956)
- [47] C.N. Satterfield, J.K. Sherwood, Addison-Wesley
Pub. Company Inc., "The role of diffusion in catalysis", (1963)
- [48] Nouveau Traité de Chimie Minérale - Silicium - Pascal
- [49] Compilation of Mass Spectral Data, Index de Spectres de Masse, A. Cornu et R. Massot,
Presses Universitaires de France
- [50] A. Lecloux
Mémoires Soc. Royale des Sciences de Liège, 6ème série, Tome I, Fasc. 4, 169-209,
(1971)

Annexe I

Spécificités des gaz utilisés, fournis par l'Air Liquide

Gaz	Désignation	Impuretés (ppmv)	
		H ₂ O	O ₂
Hélium	C N60	3 0,6 (pureté ≥ 99,9999 %)	2 0,1
Azote	N50	3 (pureté N ₂ + gaz rares ≥ 99,999 %)	3
Argon	C	3 (pureté ≥ 99,995 %)	3
Méthane	N55	2 (pureté ≥ 99,9995 %)	0,5
Hydrogène	N55	2 (pureté ≥ 99,9995 %)	0,5
Mélange H ₂ - CH ₄ - N ₂ 25 % - 5 % - 70 %	Mélange précis	Haute pureté qualité supérieure à 99,995 %	

Annexe II

Méthode t et méthode de Brunauer

Diagramme t

Dans le cas de solides dont l'isotherme d'adsorption est du type I dans la classification de Brunauer et al., et qui possèdent des micropores, la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) fournit des résultats qui n'ont pas de signification physique. C'est pourquoi il est nécessaire dans ce cas, d'utiliser la méthode t adaptée aux solides microporeux [50].

Cette méthode introduit le paramètre t qui représente l'épaisseur de la couche adsorbée.

Dans le cas de solides non poreux, l'épaisseur t de la couche d'azote adsorbée en l'absence de condensation capillaire peut être calculée par la relation (1) :

$$t = \frac{v}{v_m} \cdot e_s \quad (1)$$

où v est le volume adsorbé par gramme de solide, v_m le volume de la monocouche et e_s , l'épaisseur statistique d'une couche monomoléculaire. Dans le cas d'adsorption d'azote à 77 K, cette relation peut s'écrire : $t = 3,54 v/v_m$.

D'autre part, l'épaisseur t est fonction de la pression relative P/P_0 . La relation reliant t à P/P_0 représente une isotherme du fait de la relation (1). Son expression analytique est de la forme :

$$\log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{A}{t^n} + B \exp (-Ct) \quad (2)$$

Les coefficients A, B, C et n ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K de solides non poreux de nature différente. Cette équation (2) est appelée "isotherme standard".

Des isothermes standards ont été établis pour trois groupes d'isothermes d'adsorption de solides non poreux, selon la valeur de la constante C de l'équation B.E.T. C est donné par la relation (3) :

$$C = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (3)$$

où E_1 est la chaleur différentielle d'adsorption de l'azote sur le solide (cal/mole) et E_L , la chaleur latente de liquéfaction de l'azote (cal/mole).

- pour les isothermes caractérisées par une valeur de C comprise entre 20 et 40, l'isotherme standard (2) s'écrit :

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-0,4414}{t^{0,977}} - 2,401 \exp(-0,3702 \cdot t)$$

- pour C compris entre 40 et 100 :

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-1,266}{t^{1,26}} - 3,105 \exp(-0,4512 \cdot t)$$

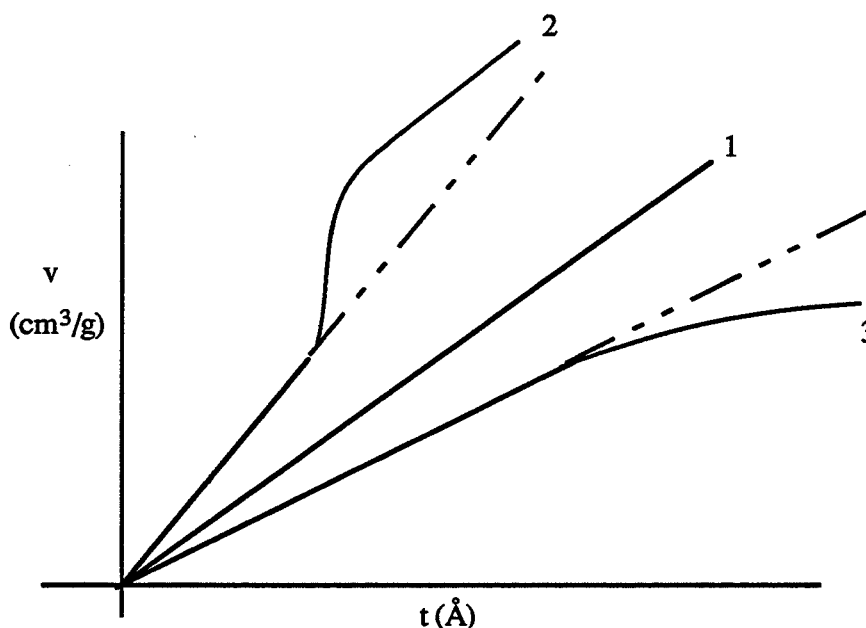
- pour C compris entre 100 et 300 :

$$(\text{équation de De Boer}) \log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-16,11}{t^2} + 0,1682 \exp(-0,1137 \cdot t)$$

La méthode consiste à comparer les isothermes d'adsorption d'azote obtenues sur des solides poreux à l'isotherme "standard", choisie en fonction de la valeur de C, déterminée à partir de solides non poreux.

On trace ainsi le diagramme $-t$ représentant les volumes adsorbés v obtenus par l'isotherme d'absorption en fonction de l'épaisseur t de la couche qui serait adsorbée pour la même valeur de P/P_0 par un solide non poreux (calcul de t réalisé par la relation (2)).

Ce diagramme peut prendre les trois formes suivantes :



- Forme 1 : Droite passant par l'origine. L'isotherme correspond en tous points à l'isotherme standard ; le solide est non poreux.
- Forme 2 : La relation linéaire entre v et t n'est valable que pour les faibles valeurs de P/P_0 . C'est le cas des pores tubulaires avec condensation capillaire.
- Forme 3 : Cas de pores en fente ou de micropores. Il n'y a pas condensation capillaire mais diminution de la surface accessible à la vapeur.

Le calcul de la surface spécifique du solide examiné se fait à partir de ce diagramme. En effet, pour les faibles valeurs de P/P_0 , la relation entre v et t est toujours linéaire, la relation (1) est applicable. Or : $v_m = S_{BET}/4,37$, d'où : $t = 15,47 \cdot v/S_{BET}$. Soit :

$$S_{BET} = 15,47 \cdot \frac{v}{t} \quad (4)$$

La pente à l'origine de la droite dans le diagramme t est donc égale à $S_{BET}/15,47$ d'où le calcul de la surface spécifique notée S_t .

Lorsque le diagramme t montre une variation linéaire de v en fonction de t pour les grandes valeurs de P/P_0 (forme 2, où lorsque la condensation s'est produite dans tous les pores, l'adsorption se poursuit sur la partie non poreuse de la surface du solide), la pente de cette droite permet de définir la surface $S_w = 15,47 \cdot v/t$ développée par les pores de grandes dimensions ne donnant pas lieu à une condensation capillaire.

Calcul de la répartition de la surface spécifique en fonction du rayon des pores - Méthode de Brunauer [50]

La notion de rayon hydraulique, r_h , d'un pore est introduite. La relation donnant r_h est la suivante :

$$r_h = \frac{V}{S} = t$$

Cette méthode s'applique aux solides dont le diagramme t est de la forme 3. Elle consiste à considérer, dans l'intervalle de t concerné, plusieurs points d'abscisses t_1, t_2, \dots, t_n croissantes. On trace ensuite les tangentes à la courbe $v = f(t)$ en ces différents points t_1, \dots, t_n . La pente de la tangente au point d'abscisse t_k permet de calculer la surface spécifique $S_{t,k}$ développée par les pores de rayon $r_h > t_k = r_{h,k}$ par la relation (4).

La différence $(S_{t,k} - S_{t,k+1})$ représente donc la surface développée par les pores de rayon compris entre $r_{h,k} = t_k$ et $r_{h,k+1} = t_{k+1}$.

On atteint ainsi la valeur de la surface spécifique cumulée (S_{cum}) relative aux pores considérés.

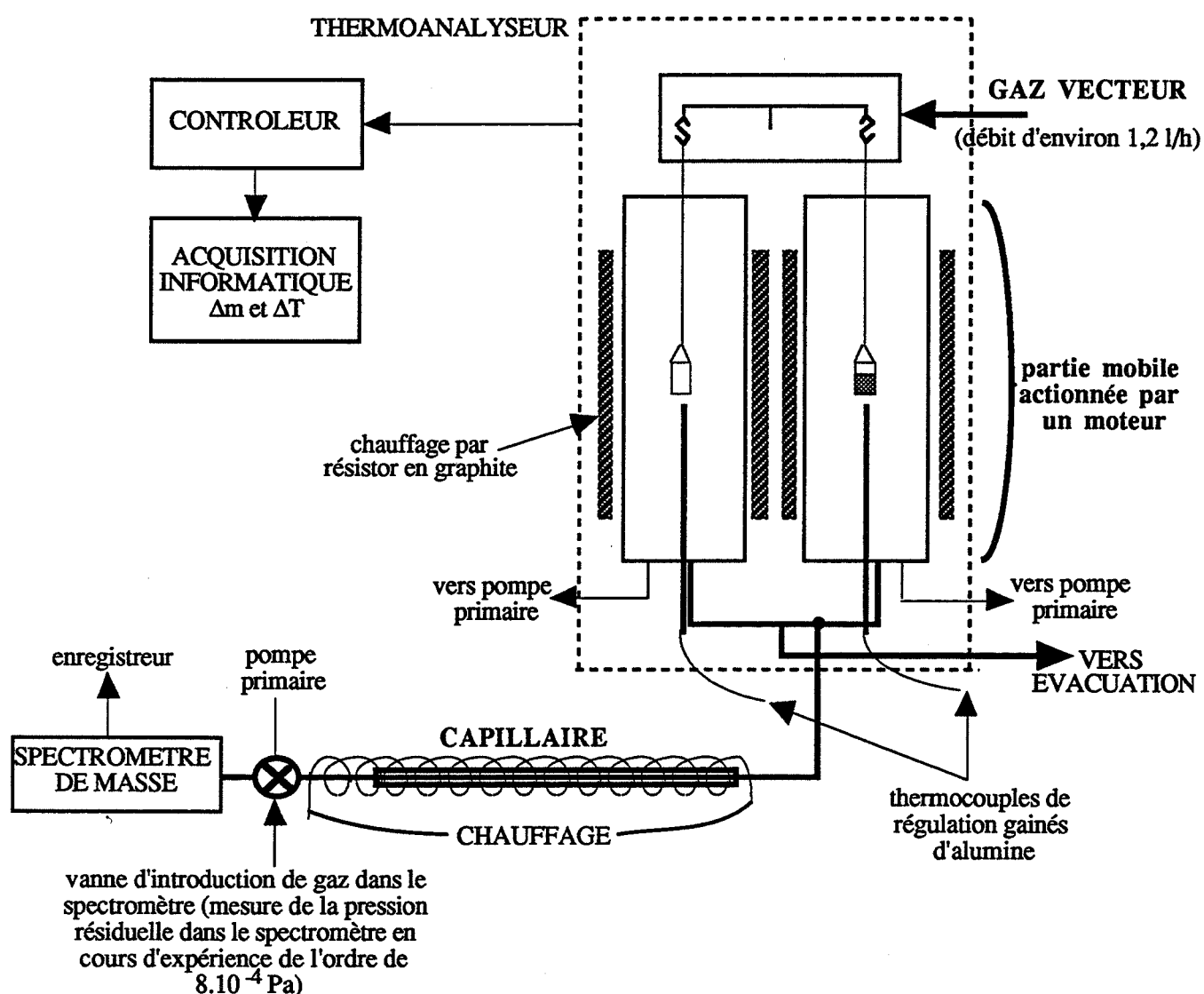
On trace ensuite $(S_{t,k} - S_{t,k+1}) \cdot 100/S_{cum}$ en fonction de t_k . Cette courbe représente la distribution surfacique en fonction de la taille des pores.

Si les pores sont cylindriques, le rayon de pore r_p est égal à $2r_h$, de même s'ils sont en fente, la largeur de fente d vaut $2r_h$.

Annexe III

Couplage analyse thermogravimétrique - Analyse thermique différentielle - Spectrométrie de masse

Le dispositif permettant de mesurer les variations de masse et les variations de température d'un échantillon lors d'un traitement thermique et d'analyser les gaz émanants, se compose de deux appareils : d'un thermoanalyseur "SETARAM" de type "TAG 24" et d'un spectromètre de masse quadripolaire "BALZERS" de type "QMG 111A". Le schéma ci-dessous en représente une vue d'ensemble.



Le thermoanalyseur est équipé de deux fours montés symétriquement équipés de tubes d'alumine, d'une pompe primaire (environ 1 Pa) et de creusets en alumine.

Il offre la possibilité de fonctionner en thermogravimétrie seule : les creusets sont suspendus au fléau par des suspensions en alliage métallique RNC (pour celles proches du fléau) ou en platine rhodié (pour celles proches du creuset). Il peut également être utilisé pour la mesure simultanée de la masse et l'analyse thermique différentielle de l'échantillon. Dans ce cas, les suspensions sont remplacées dans les deux fours par deux "cannes ATD", rigides, gainées d'alumine sur lesquelles sont disposés deux creusets (pour chaque four). Du côté référence, la canne est dite "fantôme" car elle ne dispose d'aucun thermocouple. Du côté échantillon, elle renferme trois thermocouples en platine rhodié dont un situé sous le creuset contenant l'échantillon et un autre sous le second creuset contenant généralement une poudre de référence. Les variations de température sont mesurées par différence entre les valeurs données par ces deux thermocouples. La poudre de référence choisie est une alumine α pré-calcinée pendant deux heures à 1773 K. La mesure de la température est réalisée soit avec le thermocouple de régulation du four de mesure (version ATG seule), soit avec le troisième thermocouple de la canne ATD.

Les tailles des creusets en alumine utilisés dans chaque configuration sont :

- version ATG seule : soit 8 mm de diamètre, 6 mm de hauteur
masse d'échantillon : 30 - 40 mg,
soit 12 mm de diamètre et 20 mm de hauteur
- version ATG-ATD : 5 mm de diamètre, 9,9 mm de hauteur
masse d'échantillon : 20 mg environ,

L'appareil dispose de deux types de thermocouples et de cannes ATD selon la température à laquelle on veut travailler :

- de thermocouples Pt/Pt Rh 10 %
résistant jusqu'à une température de 1873 K
- de thermocouples Pt Rh 6 %/ Pt Rh 30 %
résistant jusqu'à une température de 2023 K
- une canne ATD équipée avec le premier type de thermocouples
- une canne ATD équipée avec le second type.

En raison de problèmes de soufflage sous vide dynamique primaire dus à la granulométrie très faible de la poudre, l'ensemble des essais a été effectué sur des fragments de pastilles obtenues par compression de la poudre.

Le transfert du gaz de balayage du thermoanalyseur (pression atmosphérique) dans le spectromètre de masse (pression de l'ordre de 10^{-7} Pa) est réalisé au moins d'un capillaire, chauffé en permanence (à environ 423 K) pour éviter toute condensation. Une vanne spéciale d'introduction permet d'éviter les phénomènes de discrimination et de modification de la composition initiale du mélange gazeux.

La gamme complète de mesure du spectromètre de masse est : $m/e = 1$ à $m/e = 100$.
L'analyse consiste à définir l'étendue des masses à explorer et la durée d'acquisition sur chacune d'elle.

Annexe IV

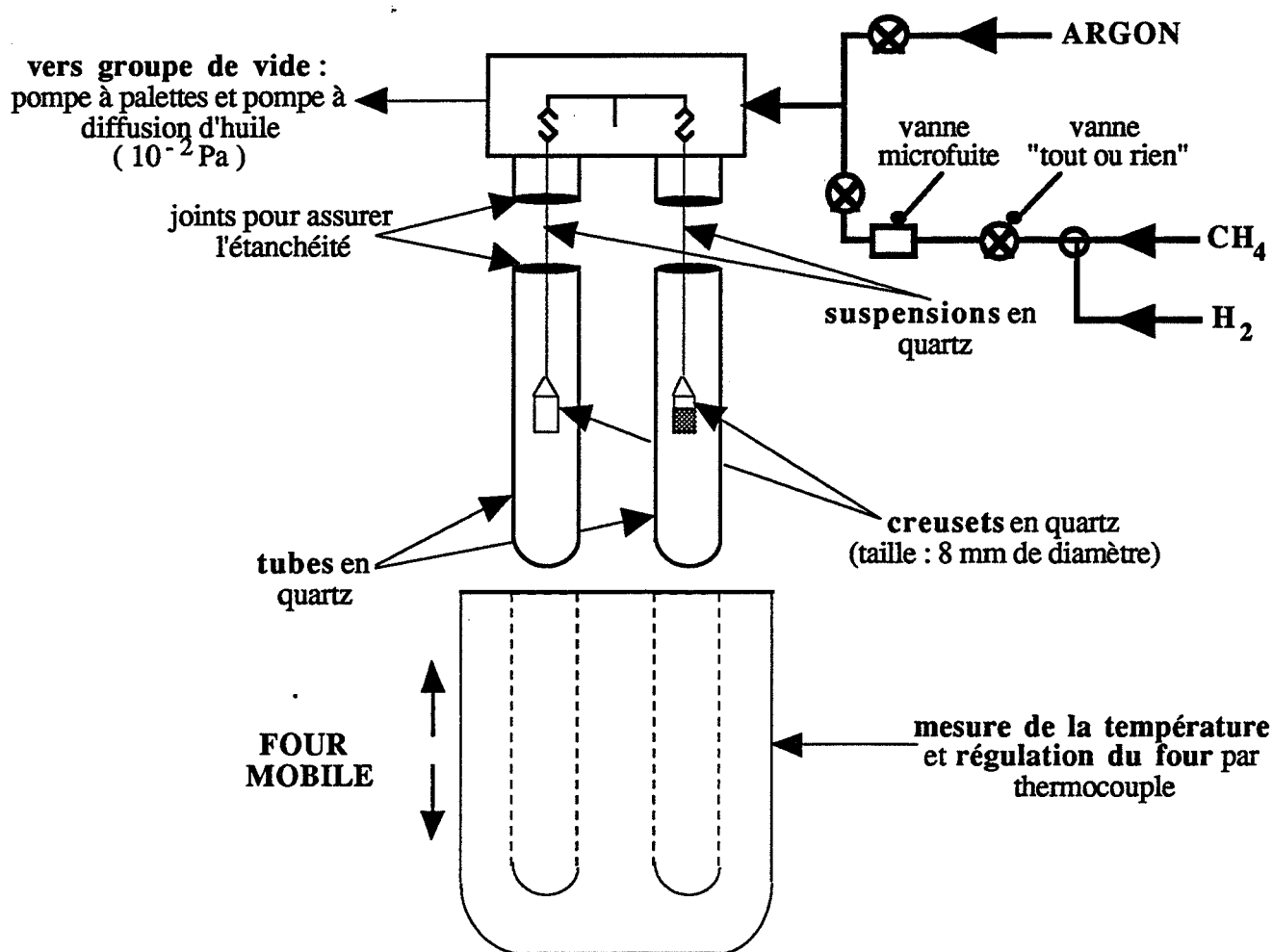
Tableau des fréquences d'absorption de diverses liaisons

Liaison	ν (cm ⁻¹)
> N - H	3350
$\equiv \text{C - H}$	3300
$= \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{H}$	3020
$\begin{smallmatrix} \\ -\text{C}-\text{H}(\nu) \\ \end{smallmatrix}$	2960 - 2890
$\text{Si - H}(\nu)$	2100
$\text{-C}\equiv\text{N}$	
> C = C <	1650
> C = N	1630 - 1660
$\begin{smallmatrix} \text{C}=\text{C} \\ \text{(dans aromatiques)} \end{smallmatrix}$	1600
$\begin{smallmatrix} \\ \text{H} - \text{C} - \text{H}(\delta) \\ \end{smallmatrix}$	1460 - 1380
$\begin{smallmatrix} \\ -\text{Si} - \text{CH}_3 \\ \end{smallmatrix}$	1410 - 1250
$\text{CH}_2(\delta) \text{ dans } \begin{smallmatrix} & & \\ -\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si}- \\ & & \end{smallmatrix}$	1355
$\text{CH}_2(\gamma) \text{ dans } \begin{smallmatrix} & & \\ -\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si}- \\ & & \end{smallmatrix}$	1020
$\text{C - O}(\nu)$	1120, 1095
$\text{Si - O}(\nu)$	1080
Si - N - Si	950
$\begin{smallmatrix} & \\ -\text{C} - \text{C}- \\ & \end{smallmatrix}$	900
$\text{Si - C}(\nu)$	820
Si - N - Si	490
Si - O - Si	460
Si - C	450

Annexe V

Description de la thermobalance utilisée dans l'étude de la "minéralisation" et protocole expérimental

La thermobalance utilisée est de type "SETARAM MTB10⁻⁸". Une représentation schématique est donnée ci-dessous :



Cet appareil est équipé pour fonctionner sous atmosphère statique. Les gaz méthane et hydrogène sont introduits au-dessus de l'échantillon à des pressions partielles respectives inférieures à 20 kPa alors que le four est en position basse (c'est-à-dire que les tubes en quartz ne sont pas dans la zone de chauffage, voir schéma).

Les valeurs des pressions partielles de chacun des gaz lors de leur introduction sont mesurées au moyen d'un capteur de type "Membranovac" (Leybold). Le protocole expérimental suivi pour les différents essais en isotherme est le suivant après introduction de l'échantillon :

1. Four en position basse (purge)

- Préchauffage à 573 K.
- Pompage sous vide primaire puis secondaire jusqu'à 10^{-2} Pa dans les tubes en quartz dont l'un contient l'échantillon de masse 30 mg environ.
- Introduction d'argon jusqu'à la pression atmosphérique.
- Pompage sous vide primaire puis secondaire jusqu'à 10^{-2} Pa.
- Introduction d'argon jusqu'à la pression atmosphérique.
- Pompage sous vide primaire puis secondaire jusqu'à 10^{-2} Pa.
- Montée du four en position haute : les tubes en quartz se positionnent dans le four à 573 K.

2. Four en position haute (dégazage)

- Pompage sous vide dynamique pendant 1 heure à 573 K.
- Descente du four en position basse : refroidissement de l'échantillon.

3. Four en position basse (introduction des gaz)

- Préchauffage à 823 K.
- Introduction des gaz méthane (type N55) et hydrogène (type N55) en fixant leur pression partielle au-dessus de l'échantillon après avoir purgé le circuit d'introduction.
- Addition d'argon (type C) jusqu'à 20 kPa.
- Remontée rapide du four en position haute : l'échantillon est ainsi porté rapidement à 823 K.

4. Four en position haute (calcination)

- Enregistrement des variations de masse en fonction du temps avec acquisition informatique pendant la durée de la calcination.

5. Four en position basse (refroidissement rapide)

- Récupération immédiate de l'échantillon que l'on place ensuite sous azote.

Annexe VI

Modélisation thermodynamique de la "minéralisation"

Résolution du système solide-gaz dans différents cas, détail des calculs

Expressions de $\left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]$ dans les différents cas envisagés

Cas n° 1 : $\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}}$ et $\text{CH}_{2_{(\text{CH}_3)_2}}$ sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] + 2 \left[\text{CH}_{2_{(\text{CH}_3)_2}} \right] = s_0 \\ \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] = \frac{\sqrt{p_{\text{CH}_4}}}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} \left[\text{CH}_{2_{(\text{CH}_3)_2}} \right]^{1/2} \end{cases} \quad (1)$$

On pose :

$$X = \left[\text{CH}_{2_{(\text{CH}_3)_2}} \right]^{1/2}, D = \frac{1}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}}$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow 2X^2 + D \sqrt{p_{\text{CH}_4}} X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = \left[\text{CH}_{2_{(\text{CH}_3)_2}} \right]^{1/2} = -\frac{D}{4} \sqrt{p_{\text{CH}_4}} + \sqrt{\frac{D^2 p_{\text{CH}_4}}{16} + \frac{s_0}{2}}$$

Cas n° 2 : $\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}}$ et V_{CH_3} sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] + \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right] = s_0 \\ \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] = \frac{\sqrt{p_{\text{CH}_4}}}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} \left[\text{CH}_{2_{(\text{CH}_3)_2}} \right]^{1/2} \\ \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right] = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2_{(\text{CH}_3)_2}} \right]^{1/2} \end{cases} \quad (1)$$

(2)

(3)

(1), (2) et (3) \Rightarrow

$$\left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} = \frac{s_0}{\frac{1}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} + \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}}}}$$

Cas n° 3 : $\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}}$ et H_{CH_3} sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] + \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] = s_0 & (1) \\ \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] = \frac{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (2) \\ \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}} \frac{P_{\text{H}_2}}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (4) \end{cases}$$

(1), (2) et (4) \Rightarrow

$$\left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} = \frac{s_0}{\frac{1}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} + K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}} \frac{P_{\text{H}_2}}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}}}$$

Cas n° 4 : $\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}}$ et $(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3})$ sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] + 2 \left[(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3}) \right] = s_0 & (1) \\ \left[\text{CH}_{3_{\text{CH}_3}} \right] = \frac{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (2) \\ \left[(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3}) \right] = \frac{K_8}{K_2 K_7} \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (5) \end{cases}$$

On pose :

$$X = \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2}, C = \frac{K_8}{K_2 K_7}, D = \frac{1}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}}$$

$$(1), (2) \text{ et } (5) \Rightarrow 2C \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} X^2 + D \sqrt{P_{\text{CH}_4}} X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} = -\frac{D}{4C} \frac{p_{\text{H}_2}^2}{\sqrt{p_{\text{CH}_4}}} + \sqrt{\frac{D^2 p_{\text{H}_2}^2}{16C^2 p_{\text{CH}_4}} + \frac{s_0 p_{\text{H}_2}^2}{2C p_{\text{CH}_4}}}$$

Cas n° 5 : $\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et V_{CH_3} sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} 2 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right] = s_0 & (1) \\ \left[\text{V}_{\text{CH}_3} \right] = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (3) \end{cases}$$

On pose :

$$X = \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2}, A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}}$$

$$(1) \text{ et } (3) \Rightarrow 2X^2 + A \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}} X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} = -\frac{A}{4} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}} + \sqrt{\frac{A^2 \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}} + 8s_0}{16}}$$

Cas n° 6 : $\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et H_{CH_3} sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} 2 \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] = s_0 & (1) \\ \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}} \frac{p_{\text{H}_2}}{\sqrt{p_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (4) \end{cases}$$

On pose :

$$X = \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2}, B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}$$

$$(1) \text{ et } (4) \Rightarrow 2X^2 + B \frac{P_{H_2}}{\sqrt{P_{CH_4}}} X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = \left[CH_{2(CH_3)_2} \right]^{1/2} = -\frac{B}{4} \frac{P_{H_2}}{\sqrt{P_{CH_4}}} + \sqrt{\frac{B^2 \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} + 8s_0}{16}}$$

Cas n° 7 : $CH_{2(CH_3)_2}$ et $C_{(CH_3)_4}$ sont les espèces prépondérantes

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \left[CH_{2(CH_3)_2} \right] + 4 \left[C_{(CH_3)_4} \right] = s_0 \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[C_{(CH_3)_4} \right] = \frac{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}}{P_{CH_4}} \left[CH_{2(CH_3)_2} \right]^2 \end{array} \right. \quad (6)$$

On pose :

$$X = \left[CH_{2(CH_3)_2} \right]^{1/2}, E = K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}$$

$$(1) \text{ et } (6) \Rightarrow \frac{4E}{P_{CH_4}} X^2 + 2X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = \left[CH_{2(CH_3)_2} \right] = -\frac{P_{CH_4}}{4E} + \sqrt{\frac{P_{CH_4}^2}{16E^2} + \frac{s_0}{4E} P_{CH_4}}$$

Cas n° 8 : $CH_{2(CH_3)_2}$ et (CH_{CH_3}, CH_{CH_3}) sont les espèces prépondérantes

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \left[CH_{2(CH_3)_2} \right] + 2 \left[(CH_{CH_3}, CH_{CH_3}) \right] = s_0 \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[(CH_{CH_3}, CH_{CH_3}) \right] = \frac{K_8}{K_2 K_7} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \left[CH_{2(CH_3)_2} \right] \end{array} \right. \quad (5)$$

On pose :

$$C = \frac{K_8}{K_2 K_7}$$

(1) et (5) \Rightarrow

$$\left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] = \frac{s_0}{2 \left(1 + C \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \right)}$$

Cas n° 9 : V_{CH_3} et H_{CH_3} sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} \left[V_{\text{CH}_3} \right] + \left[H_{\text{CH}_3} \right] = s_0 & (1) \\ \left[V_{\text{CH}_3} \right] = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (3) \\ \left[H_{\text{CH}_3} \right] = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}} \frac{P_{\text{H}_2}^2}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (4) \end{cases}$$

On pose :

$$A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}}, B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}$$

(1), (3) et (4) \Rightarrow

$$\left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} = \frac{s_0}{A \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}}} + B \frac{P_{\text{H}_2}}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}}} = \frac{\sqrt{\frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}}} \frac{s_0}{A}}{1 + \frac{B}{A} \sqrt{P_{\text{H}_2}}}$$

Cas n° 10 : V_{CH_3} et $(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3})$ sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} \left[V_{\text{CH}_3} \right] + 2 \left[(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3}) \right] = s_0 & (1) \\ \left[V_{\text{CH}_3} \right] = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (3) \\ \left[(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3}) \right] = \frac{K_8}{K_2 K_7} \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} \left[\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (5) \end{cases}$$

On pose :

$$X = \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2}, A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}}, C = \frac{K_8}{K_2 K_7}$$

$$(1), (3) \text{ et } (5) \Rightarrow 2C \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} X^2 + A \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}}} X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} = -\frac{A}{4C} \frac{P_{\text{H}_2}^{5/2}}{P_{\text{CH}_4}^{3/2}} + \sqrt{\frac{A^2}{16C^2} + \frac{P_{\text{H}_2}^5}{P_{\text{CH}_4}^3} + \frac{s_0}{2C} \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}}$$

Cas n° 11 : H_{CH_3} et $(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3})$ sont les espèces prépondérantes

$$\begin{cases} \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] + 2 \left[(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3}) \right] = s_0 & (1) \\ \left[\text{H}_{\text{CH}_3} \right] = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}} \frac{P_{\text{H}_2}}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}} \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (4) \\ \left[(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3}) \right] = \frac{K_8}{K_2 K_7} \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} & (5) \end{cases}$$

On pose :

$$X = \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2}, B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}, C = \frac{K_8}{K_2 K_7}$$

$$(1), (4) \text{ et } (5) \Rightarrow 2C \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} X^2 + B \frac{P_{\text{H}_2}}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}} X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = \left[\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{1/2} = -\frac{B}{4C} \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4}^{3/2}} + \sqrt{\frac{B^2 P_{\text{H}_2}^6}{16C^2 P_{\text{CH}_4}^3} + \frac{s_0}{2C} \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}}$$

Cas n° 12 : $C_{(CH_3)_4}$ et (CH_{CH_3}, CH_{CH_3}) sont les espèces prépondérantes

$$\left\{ \begin{array}{l} 4 [C_{(CH_3)_4}] + 2 [(CH_{CH_3}, CH_{CH_3})] = s_0 \quad (1) \\ [(CH_{CH_3}, CH_{CH_3})] = \frac{K_8}{K_2 K_7} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} [CH_{2(CH_3)_2}]^{1/2} \quad (5) \\ [C_{(CH_3)_4}] = \frac{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}}{P_{CH_4}} [CH_{2(CH_3)_2}]^2 \quad (6) \end{array} \right.$$

On pose :

$$X = [CH_{2(CH_3)_2}], C = \frac{K_8}{K_2 K_7}, E = K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}$$

$$(1), (5) \text{ et } (6) \Rightarrow \frac{4E}{P_{CH_4}} X^2 + 2C \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} X - s_0 = 0.$$

La solution de cette équation est :

$$X = [CH_{2(CH_3)_2}] = -\frac{C}{4E} \frac{P_{CH_4}^2}{P_{H_2}^2} + \sqrt{\frac{C^2}{16E^2} \frac{P_{CH_4}^4}{P_{H_2}^4} + \frac{s_0}{4E} P_{CH_4}}$$

Expressions des concentrations des différents éléments de structure dans

l'approximation où $[CH_{2(CH_3)_2}]$ et V_{CH_3} sont les espèces prépondérantes (cas n° 5)

$$[CH_{3CH_3}] = D \left(-\frac{A}{4} \sqrt{P_{H_2}} + \sqrt{\frac{A^2}{16} P_{H_2} + \frac{s_0}{2} P_{CH_4}} \right)$$

$$\text{avec } A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \text{ et } D = \frac{1}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}}$$

$$[\cdot CH_{2CH_3}] = \frac{1}{K_7} \left(-\frac{A^2}{4} + \sqrt{\frac{A^4}{16} + \frac{s_0 A^2 P_{CH_4}}{2 P_{H_2}}} \right)$$

$$[V_{CH_3}] = -\frac{A^2 P_{H_2}}{4 P_{CH_4}} + \sqrt{\frac{A^4 P_{H_2}^2}{16 P_{CH_4}^2} + \frac{s_0 A^2 P_{H_2}}{2 P_{CH_4}}}$$

$$[H_{CH_3}] = B \left(-\frac{A P_{H_2}^{3/2}}{4 P_{CH_4}} + \sqrt{\frac{A^2 P_{H_2}^3}{16 P_{CH_4}^2} + \frac{s_0 P_{H_2}^2}{2 P_{CH_4}}} \right)$$

$$\text{avec } B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}$$

$$[CH_{2(CH_3)_2}] = \frac{s_0}{2} + \frac{A^2 P_{H_2}}{8 P_{CH_4}} - \sqrt{\frac{A^4 P_{H_2}^2}{64 P_{CH_4}^2} + \frac{s_0 A^2 P_{H_2}}{8 P_{CH_4}}}$$

$$[\cdot CH_{(CH_3)_2}] = F \left(\frac{s_0}{2 \sqrt{P_{H_2}}} + \frac{A^2 \sqrt{P_{H_2}}}{8 P_{CH_4}} - \sqrt{\frac{A^4 P_{H_2}}{64 P_{CH_4}^2} + \frac{s_0 A^2}{8 P_{CH_4}}} \right)$$

$$\text{avec } F = K_3 \sqrt{K_{10}}$$

$$[CH_{(CH_3)_3}] = G \left(-\frac{A^3 P_{H_2}^{3/2}}{16 P_{CH_4}^2} - \frac{3A \sqrt{P_{H_2}}}{8 P_{CH_4}} s_0 + \frac{3}{16} \sqrt{\frac{A^6 P_{H_2}^3}{16 P_{CH_4}^4} + \frac{A^4 s_0 P_{H_2}^2}{2 P_{CH_4}^3}} + \frac{1}{\sqrt{P_{CH_4}}} \left(\frac{A^2 P_{H_2}}{16 P_{CH_4}} + \frac{s_0}{2} \right)^{3/2} \right)$$

$$\text{avec } G = K_3 K_4 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}$$

$$[\cdot C_{(CH_3)_3}] = H \left(-\frac{A^3 P_{H_2}}{16 P_{CH_4}^2} - \frac{3A s_0}{8 P_{CH_4}} + \frac{3}{16} \sqrt{\frac{A^6 P_{H_2}^2}{16 P_{CH_4}^4} + \frac{A^4 s_0 P_{H_2}}{2 P_{CH_4}^3}} + \frac{1}{\sqrt{P_{H_2} P_{CH_4}}} \left(\frac{A^2 P_{H_2}}{16 P_{CH_4}} + \frac{s_0}{2} \right)^{3/2} \right)$$

$$\text{avec } H = K_3 K_4 K_5 K_{10} \sqrt{K_2 K_7}$$

$$[C_{(CH_3)_4}] = E \left(\frac{A^4 P_{H_2}^2}{32 P_{CH_4}^3} + \frac{s_0^2}{4 P_{CH_4}} + \frac{A^2 s_0 P_{H_2}}{4 P_{CH_4}^2} - \left(\frac{s_0}{P_{CH_4}} + \frac{A^2 P_{H_2}}{4 P_{CH_4}^2} \right) \sqrt{\frac{A^4 P_{H_2}^2}{64 P_{CH_4}^2} + \frac{s_0 A^2 P_{H_2}}{8 P_{CH_4}}} \right)$$

$$\text{avec } E = K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}$$

$$\left[\left(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] = C \left(\frac{s_0}{2} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} + \frac{A^2}{8 p_{\text{H}_2}} - \sqrt{\frac{A^4}{64 p_{\text{H}_2}^2} + \frac{s_0 A^2}{8} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^3}} \right)$$

$$\text{avec } C = \frac{K_8}{K_2 K_7}$$

La valeur numérique de A est donnée par l'ajustement de la courbe théorique $\Delta m(\infty)$, dans le cas n° 5, sur les points expérimentaux. L'expression de $\Delta m(\infty)$ est la suivante :

$$\Delta m(\infty) = (800 s_0 - 1600 \sigma_0) - \frac{700}{4} A^2 \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}} + \frac{700}{4} \sqrt{\frac{A^4 p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}^2} + 8 s_0 A^2 \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}}$$

Le paramètre a_2 de l'ajustement dans le cas de variations avec p_{CH_4} , à p_{H_2} constant égal à 0,67 kPa, est proportionnel à A par la relation :

$$a_2 = \frac{700}{4} A^2 p_{\text{H}_2}$$

Sa valeur est d'environ 646 ; on en tire donc la valeur de A (sans dimension) : 2,35.

Cette valeur $A = 2,35$ permet d'explicitier les fonctions concentration écrites ci-dessus en fonction de p_{H_2} et p_{CH_4} , à une constante près pour la plupart et d'en étudier ainsi les variations.

Annexe VII

Programmes utilisés dans la résolution numérique de l'étude cinétique

Les programmes utilisés pour la résolution numérique sont écrits dans le logiciel "MATLAB" disponible sur tout ordinateur compatible PC ou Macintosh et utilisent une syntaxe particulière.

Ce logiciel permet la résolution d'équations différentielles d'une seule variable en utilisant l'algorithme de Runge-Kutta. Le calcul est matriciel. Pour l'adapter à une fonction $y(t, r)$ de deux variables t et r , comme c'est le cas pour la fonction C , il suffit de considérer que la fonction $y(t, r)$ est une matrice dans laquelle les valeurs sur une même ligne se réfèrent aux valeurs prises par la fonction pour différentes valeurs de r , pour un temps t donné. Celles dans une même colonne correspondent aux valeurs prises par la fonction y pour différentes valeurs de t , pour un rayon r donné.

MGOODE45B

```

function [tout, yout] = ode45(FunFcn, t0, tfinal, y0, tol, trace)
%ODE45      Integrate a system of ordinary differential equations using
%           4th and 5th order Runge-Kutta formulas.
%           [T,Y] = ODE45('yprime', T0, Tfinal, Y0) integrates the system
%           of ordinary differential equations described by the M-file
%           YPRIME.M over the interval T0 to Tfinal and using initial
%           conditions Y0.
%           [T, Y] = ODE45(F, T0, Tfinal, Y0, TOL, 1) uses tolerance TOL
%           and displays status while the integration proceeds.
%
% INPUT:
% F         - String containing name of user-supplied problem description.
%           Call: yprime = fun(t,y) where F = 'fun'.
% t         - Time (scalar).
% y         - Solution column-vector.
% yprime    - Returned derivative column-vector; yprime(i) = dy(i)/dt.
% t0        - Initial value of t.
% tfinal    - Final value of t.
% y0        - Initial value column-vector.
% tol       - The desired accuracy. (Default: tol = 1.e-6).
% trace     - If nonzero, each step is printed. (Default: trace = 0).
%
% OUTPUT:
% T         - Returned integration time points (row-vector).
% Y         - Returned solution, one solution column-vector per tout-value.
%
% The result can be displayed by: plot(tout, yout).

% C.B. Moler, 3-25-87.
% Copyright (c) 1987 by the MathWorks, Inc.
% All rights reserved.

% The Fehlberg coefficients:
alpha = [1/4  3/8  12/13  1  1/2]';
beta  = [ [ 1  0  0  0  0  0  0]
          [ 3  9  0  0  0  0  0]
          [1932 -7200 7296 0  0  0  0]
          [8341 -32832 29440 -845 0  0  0]
          [-6080 41040 -28352 9295 -5643 0  0]
          [902880 0 3953664 3855735 -1371249 277020]
          [22528 21970 -15048 -27360]/752400 ]';
gamma = [902880 0 3953664 3855735 -1371249 277020]/7618050 [-2090 0
22528 21970 -15048 -27360]/752400 ]';

pow = 1/5;
if nargin < 6, trace = 0; end
if nargin < 5, tol = 1.e-6; end

% Initialization
i = 0;
t = t0;
hmax = (tfinal - t)/5;
hmin = (tfinal - t)/20000;
h = (tfinal - t)/100;
y = y0(:);
f = y*zeros(1,6);
[m,n] = size(y);
ymax = ones(m,n)*2.e-2;

```

```

tout = t;
yout = y.';
tau = tol * max(norm(y, 'inf'), 1);

if trace
    clc, t, h, y
end

% The main loop
while (t < tfinal) & (h >= hmin) & (y < ymax)
    if t + h > tfinal, h = tfinal - t; end

    % Compute the slopes
    temp = feval(FunFcn,t,y);
    f(:,1) = temp(:);
    for j = 1:5
        temp = feval(FunFcn, t+alpha(j)*h, y+h*f*beta(:,j)); f(:,j+1) = temp(:);
    end

    % Estimate the error and the acceptable error
    delta = norm(h*f*gamma(:,2),'inf');
    tau = tol*max(norm(y,'inf'),1.0);

    % Update the solution only if the error is acceptable
    if delta <= tau
        t = t + h;
        y = y + h*f*gamma(:,1);

        %MGODE45
        i = i+1;
        if i == 10
            tout = [tout; t];
            yout = [yout; y.'];
            i = 0;
        end

        tout = [tout; t];
        yout = [yout; y.'];

    end
    if trace
        home, t, h, y
    end

    % Update the step size
    if delta ~= 0.0
        h = min(hmax, 0.8*h*(tau/delta)^pow); end
end;

if (t < tfinal)
    disp('SINGULARITY LIKELY.')
    t
end

```

%REMARQUE : dans certains cas, seul un point (t,y) sur dix est stocké dans "tout" et "yout"
 %pour éviter des temps de calcul trop long. La modification apportée dans le programme est
 %indiquée à droite de la procédure de stockage de MGODE45B, sous le nom MGODE45

PROC MG

```

t0=6;
tfinal=20;
load m1.txt
%m1.txt : fichier des points expérimentaux de perte de masse en fonction du temps (de 6 à 20
%minutes)
x=m1(37:121,1);
%x : valeurs de temps (min)
v=m1(37:121,2);
%v : valeurs expérimentales de perte de masse (mol.g-1)
%recherche d'un polynôme de degré 3 ajustant les valeurs expérimentales de
%perte de masse :
p=polyfit(x,v,3);
fitm=polyval(p,x);
%fitm : valeur de la perte de masse à l'instant x donnée par le polynôme
plot(x,fitm,x,v,'o'), pause(3)
save pol.dat p /ascii;
%entrée au clavier d'une valeur pour A1 :
A1=input('valeur de A1');
save A1.dat A1 /ascii;
%entrée au clavier d'une valeur pour A2 :
A2=input('valeur de A2');
save A2.dat A2 /ascii;
%dans l'hypothèse n°1:                                %dans l'hypothèse n°2:
y0=[ones(1,51)*2.9e-7]';                                y0=[ones(1,49)*2.9e-7 2.2e-3 2.9e-7]';
%y0 : vecteur colonne des valeurs prises par C à t=0 pour les différentes valeurs de r
[t,y]=mgode45b('mg',t0,tfinal,y0);
plot(t,y), pause
[m,n]=size(t);
A=y(m,:);
%A : vecteur ligne des valeurs prises par C à t=20 min. pour les différentes valeurs de r
save A.dat A /ascii;
save ya.dat y /ascii;
save ta.dat t /ascii;

```

PROCMGB

```
t0=20.5;
tfinal=180;
load A.dat
%définition de A : voir procédure "PROCMG"
load m1bis.txt
%m1bis.txt : fichier des points expérimentaux de perte de masse en fonction du temps (de 20 à
%180 minutes)
x=m1bis(:,1);
%x : valeurs de temps (min)
v=m1bis(:,2);
%v : valeurs de perte de masse (mol.g-1)
%recherche d'un polynôme de degré 5 ajustant les valeurs expérimentales de
%perte de masse :
p=polyfit(x,v,5);
save pol.dat p /ascii;
fitm=polyval(p,x);
%fitm : valeur de la perte de masse à l'instant x donnée par le polynôme
plot(x,fitm,x,v,'o'), pause(5)
%utilisation de A comme conditions initiales y0 à t=20 minutes
y0=A';
[T,Y]=mgode45('mgbis',t0,tfinal,y0);
plot(T,Y), pause
save yb.dat Y /ascii;
save tb.dat T /ascii;
```


MG

```

function yprime=mg(t,y);
%yprime représente la dérivée par rapport au temps de la fonction y
r=0:2.e-7:1.e-5;
yprime=[];
load pol.dat;
load A1.dat;
load A2.dat;
%définition de A1, A2 et pol.dat : voir "PROCMG"
fit=polyval(pol,t);
%fit : valeur de la perte de masse à l'instant t donnée par le polynôme calculé dans "PROCMG"
for k=2:50,
    yprimek= 1.2e-13*((y(k+1)+y(k-1))-2*y(k))/4.e-14+(y(k+1)-y(k-1))/r(k)/2.e-7) +
              A1*(1.2e-2-fit)/(2*fit-3.e-3)-A2*(2*fit-3.e-3)*y(k);
    %contrainte : v > 0
    if (A1*(1.2e-2-fit)/(2*fit-3.e-3)-A2*(2*fit-3.e-3)*y(k)) < 0
        error('bip')
    end
    yprime=[yprime;yprimek];
end
yprime1=2.4e-13*(y(2)-y(1))/4.e-14+A1*(1.2e-2-fit)/(2*fit-3.e-3)-A2*(2*fit-3.e-3)*y(1);
yprime=[yprime1;yprime;0];

```

MGBIS

```

function yprime=mgbis(t,y);
r=0:2.e-7:1.e-5;
yprime=[];
load pol.dat;
load A1.dat;
load A2.dat;
%définition de A1, A2 et pol.dat : voir "PROCMGB"
fit=polyval(pol,t);
%fit : valeur de la perte de masse à l'instant t donnée par le polynôme calculé dans
% "PROCMGB"
for k=2:50,
    yprimek= 1.2e-13*((y(k+1)+y(k-1)-2*y(k))/4.e-14+(y(k+1)-y(k-1))/r(k)/2.e-7) +
              A1*(1.2e-2-fit)/(2*fit-3.e-3)-A2*(2*fit-3.e-3)*y(k);
    %contrainte : v > 0
    if (A1*(1.2e-2-fit)/(2*fit-3.e-3)-A2*(2*fit-3.e-3)*y(k)) < 0
        error('bip')
    end
    yprime=[yprime;yprimek];
end
yprime1=2.4e-13*(y(2)-y(1))/4.e-14+A1*(1.2e-2-fit)/(2*fit-3.e-3)-A2*(2*fit-3.e-3)*y(1);
yprime=[yprime1;yprime;0;];

```

FLUX

```
%calcul de  $(-dC/dr)_{r=a}$  en fonction du temps avec la matrice y trouvée par  
%"PROCIMG"  
% $(dC/dr)_{r=a}=(C(r_n)-C(r_{n-1}))/\Delta r$  ;  $r_n=a$  et  $\Delta r=2.e-7$   
z=y(:,2:51)-y(:,1:50);  
%z(:,1) correspond à r(2) et z(:,50) à r(51)=a, rayon du grain  
B=z(:,50);  
B=-B;  
B=B/2.e-7;  
plot(t,B), pause
```

FLUXB

```
%calcul de  $(-dC/dr)_{r=a}$  en fonction du temps avec la matrice Y trouvée par  
%"PROCMB"  
% $(dC/dr)_{r=a}=(C(r_n)-C(r_{n-1}))/\Delta r$  ;  $r_n=a$  et  $\Delta r=2.e-7$   
Z=Y(:,2:51)-Y(:,1:50);  
%Z(:,1) correspond à  $r(2)$  et Z(:,50) à  $r(51)=a$ , rayon du grain  
C=Z(:,50);  
C=-C;  
C=C/2.e-7;  
plot(T,C), pause
```


Annexe VIII

Description du protocole expérimental suivi pour les expériences menées en programmation de température sous balayage d'hélium jusqu'à 1873 K

L'appareil utilisé est le thermoanalyseur "SETARAM" de type "TAG 24" déjà décrit en Annexe III, dans la configuration ATG-ATD (taille des creusets : 9 mm de hauteur, 5 mm de diamètre). Néanmoins, seule l'analyse thermogravimétrique est réalisée.

La procédure expérimentale est la suivante :

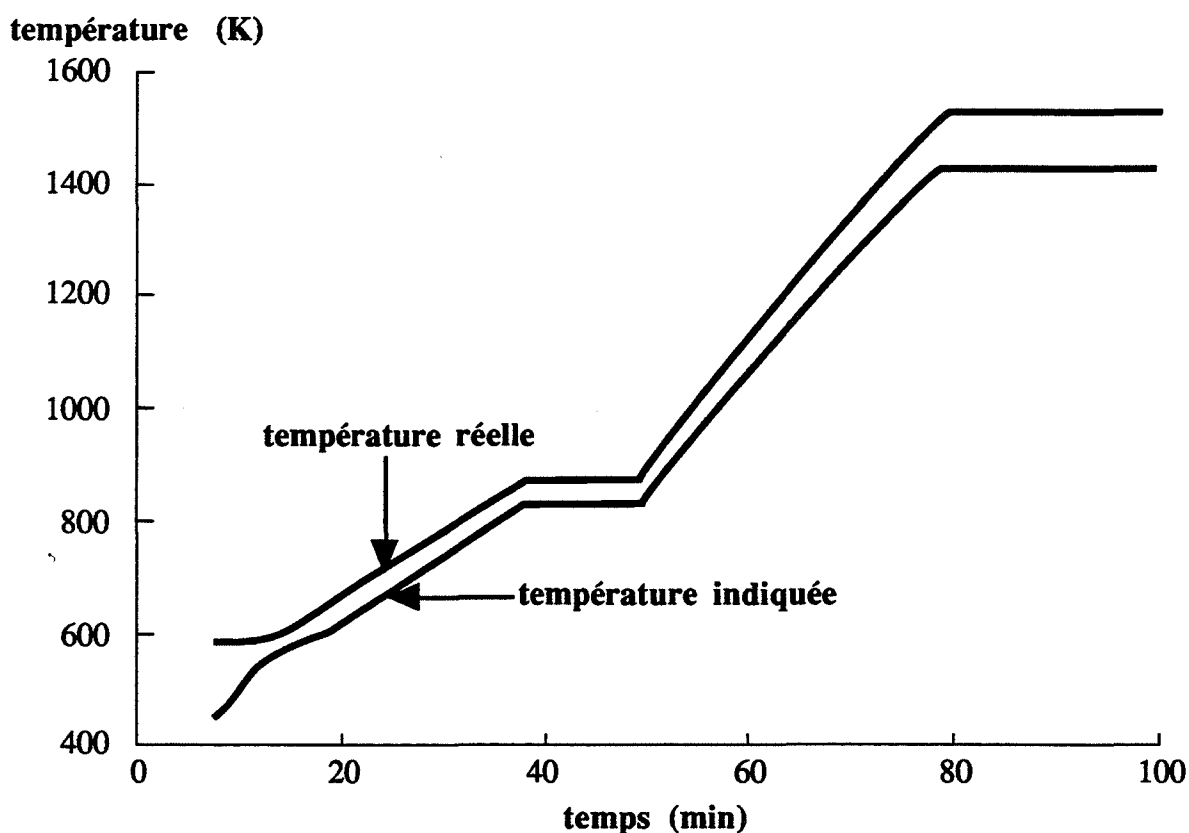
- mise en place de l'échantillon dans le creuset ;
- pompage sous vide primaire (1 Pa) ;
- remplissage de l'enceinte avec de l'hélium "N60" jusqu'à la pression atmosphérique (débit d'environ 10 l/h) ;
- les deux instructions précédentes sont répétées une fois ;
- pompage sous vide primaire (1 Pa) ;
- maintien du vide dynamique avec chauffage programmé pendant 60 minutes à 673 K avec une vitesse de 30 K.min⁻¹ ;
- remplissage de l'enceinte avec de l'hélium "N60" jusqu'à la pression atmosphérique et maintien d'un balayage d'hélium (débit d'environ 1,2 l/h) ;
- programmation de température de 673 K à 1773 K ou 1873 K avec une vitesse de 10 ou 20 K.min⁻¹ ;
- palier isotherme à 1773 K ou 1873 K de durée variable ;
- acquisition informatique de la masse et de la température en fonction du temps ;
- refroidissement rapide en fin de calcination.

Annexe IX

Description du protocole expérimental employé pour la préparation des échantillons minéralisés amorphes de composition différente

L'appareil utilisé est le thermoanalyseur "SETARAM" de type "TAG 24", en version ATG seulement, déjà décrit en Annexe III. La taille des creusets en alumine utilisés est : 12 mm de diamètre, 20 mm de hauteur).

Une modification a cependant été faite au niveau des thermocouples de régulation. Pour les protéger des gaz présents dans le balayage, nous les avons recouvert d'un tube fermé en alumine. Cette transformation a nécessité un nouveau réglage des actions vitesse, proportionnelle, intégrale et dérivée pour assurer une bonne régulation de température. L'indication de température est donnée par l'un de ces thermocouples ; elle en est de ce fait faussée. Nous avons essayé de mesurer approximativement cette température au moyen d'un thermocouple introduit dans le four contenant l'échantillon. Les correspondances entre les deux indications de température sont illustrées sur la figure ci-dessous. Elle montre que la température réelle est supérieure à la température indiquée d'environ 40 K. Nous en avons tenu compte dans les résultats exposés.

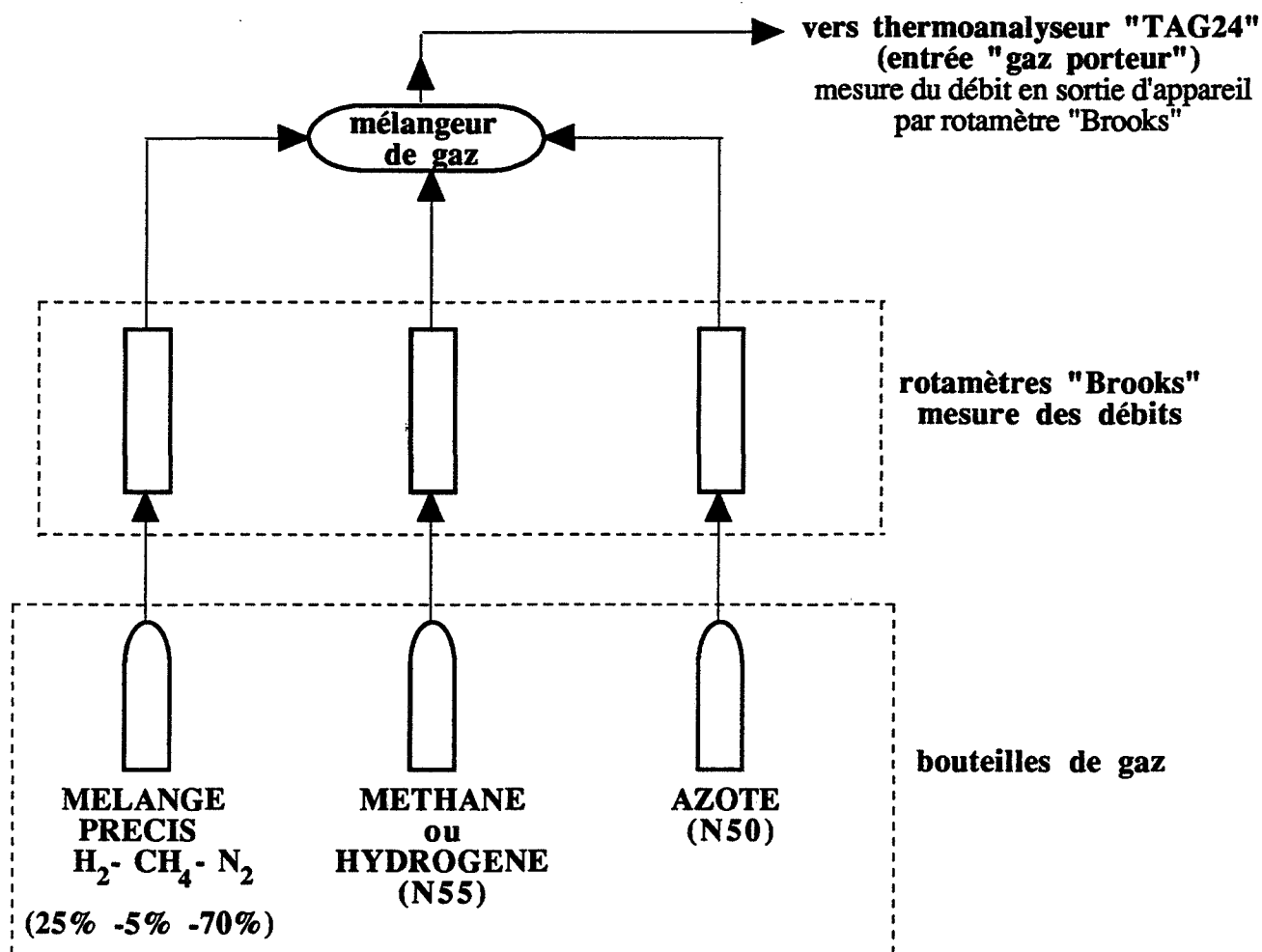


La procédure utilisée est la suivante :

- mise en place de l'échantillon dans le creuset (masse de 200 à 450 mg) ;
- pompage sous vide primaire (de l'ordre de 10 Pa) ;
- remplissage de l'enceinte avec de l'hélium "N60" jusqu'à la pression atmosphérique ;
- pompage sous vide primaire (2 Pa), vide dynamique maintenu pendant 30 minutes ;
- remplissage de l'enceinte avec de l'hélium "N60" ;
- lorsque la pression dans l'enceinte a atteint la pression atmosphérique, l'hélium "N60" est remplacé par un mélange gazeux de méthane, d'hydrogène et d'azote préparé avec le dispositif décrit ci-après ;
- programmation de température jusqu'à la température de 623 K à la vitesse de 20 K.min⁻¹ puis jusqu'à la température de 873 K à la vitesse de 10 K.min⁻¹ ;
- palier isotherme à 873 K d'une durée de 135 minutes environ ;
- arrêt du balayage de méthane-hydrogène et pompage sous vide primaire (environ 15 Pa) à la température de 873 K ;
- remplissage de l'enceinte avec de l'hélium "N60" ;
- température de 873 K maintenue encore 30 minutes environ sous balayage d'hélium ;
- programmation de température de 873 K à 1523 K à la vitesse de 20 K.min⁻¹ sous balayage d'hélium ;
- palier isotherme maintenu à 1523 K d'une durée de 60 minutes ;
- refroidissement rapide sous hélium.

L'acquisition des valeurs de température et de masse s'effectue dès le début du programme de température, sous balayage de méthane-hydrogène et azote jusqu'à la fin du palier isotherme à 1523 K.

Le dispositif utilisé pour réaliser les mélanges gazeux méthane-hydrogène-azote est représenté sur la schéma ci-après :



Tous les essais ont été réalisés en fixant les débits d'azote de méthane ou d'hydrogène et de mélange H_2 - CH_4 - N_2 (25 % - 5 %) à des valeurs telles que la somme soit toujours égale environ à 2 l/h.

La composition du mélange gazeux établi dans le thermoanalyseur a été, dans chaque essai, contrôlée par spectrométrie de masse. Il est nécessaire de s'assurer de l'absence de fuites et des différentes compositions de ce mélange.

Remarque : Pour des raisons de sécurité, un capteur de gaz sensible à l'hydrogène et au méthane est placé en permanence près de l'appareil et des bouteilles de gaz.

Annexe X

Description du protocole expérimental et de l'appareil utilisé par les calcinations des échantillons minéralisés amorphes à 1873 K

Ces expériences ont été réalisées au Centre de Recherches des Carrières de la Société Rhône-Poulenc. Le four utilisé pour les calcinations est entièrement constitué de graphite. Le creuset est posé dans le four sur un support. Le protocole expérimental est le suivant :

- pesée de l'échantillon ;
- mise en place de l'échantillon dans le four ;
- vide dynamique jusqu'à la pression d'environ 10 Pa ;
- remplissage du four par de l'azote jusqu'à la pression atmosphérique ;
- vide dynamique jusqu'à la pression inférieure à 1 Pa ;
- remplissage du four par de l'azote ;
- balayage d'azote ;
- programmation de température à la vitesse de 30 K.min^{-1} jusqu'à la température de palier (1873 K pour les essais de cristallisation) ;
- palier isotherme d'une durée de 60 minutes ;
- refroidissement sous balayage d'azote ;
- pesée de l'échantillon à la sortie du four.

Nom : Marie-Gabrielle SALVETTI

**Titre : DE L'ORGANIQUE AU MINERAL : ETUDE EXPERIMENTALE ET
MODELISATION DE LA TRANSFORMATION D'UN PRECURSEUR
POLYSILAZANE EN "CARBONITRURE DE SILICIUM".**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Polysilazane
Carbure de silicium
Nitrure de silicium
Modélisation
Non-stoechiométrie
Pyrolyse
Cristallisation
Précurseur organique

Résumé :

Le but de cette étude est de comprendre la transformation thermique d'un polysilazane en "carbonitrure de silicium" afin de maîtriser la composition de la fibre céramique dont il est le précurseur. Les deux phénomènes qu'il convient d'éviter dans l'élaboration de telles fibres sont l'oxydation et la cristallisation qui provoque la perte totale de résistance mécanique.

Les différentes étapes de la transformation sont, dans un premier temps, ce que l'on désigne par "transition organique-minéral" ou "minéralisation" dans laquelle le polymère précurseur perd son caractère organique avec la production d'hydrogène et de méthane. La seconde étape est la disparition progressive de la microporosité et donc la diminution de surface spécifique, la troisième est la cristallisation du matériau "carbonitrure de silicium".

L'étude de la première étape conduit à deux modèles. Le premier est thermodynamique dans le sens où il propose un ensemble de réactions à l'équilibre qui rendent compte de la non-stoechiométrie en carbone et hydrogène des solides issus de calcinations isothermes du précurseur sous hydrogène et méthane. Le solide est décrit par des éléments de structure : espèces localisées sur les "sites méthyle" du précurseur d'origine. Les variations de leur concentration en fonction des pressions partielles d'hydrogène et de méthane et de la température se déduisent de ce modèle.

Un second modèle, cinétique, a pour but de définir un ensemble d'étapes élémentaires qui justifie les pertes de masse observées au cours des calcinations isothermes précédentes.

De par leurs résultats, ces modèles ont révélé un moyen d'agir sur la cristallisation du "carbonitrure de silicium" par un contrôle de la composition de la solution solide issue de l'étape de minéralisation.